

SÉRIE A, n° 3727

N° D'ORDRE :

4578

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES HENNEQUIN

1^{re} THÈSE. — UN SPECTROMÈTRE DE PRÉCISION POUR LA RÉSONANCE NUCLÉAIRE DES LIQUIDES EN CHAMP FAIBLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 mai 1961 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER	<i>Président.</i>
GRIVET	} <i>Examineurs.</i>
CHABBAL	

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961

SÉRIE A, N° 3727

N° D'ORDRE :

4578

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES HENNEQUIN

1^{re} THÈSE. — UN SPECTROMÈTRE DE PRÉCISION POUR LA RÉSONANCE NUCLÉAIRE DES LIQUIDES EN CHAMP FAIBLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 mai 1961 devant la Commission d'examen.

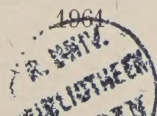
MM. KASTLER	<i>Président.</i>
GRIVET	} <i>Examineurs.</i>
CHABBAL	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	AMIEL	T	Chimie des Solides.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUCUÉ	T	Statistiques mathém.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Biologie végétale (E.N.S.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Physique maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	EHRESMANN	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	FRANÇON	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GLANGEAUD	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GODEMENT	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRAITIER	T	Biologie générale (Orsay).	PISOT	T	Mathématiques (M.P.C.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	E. ROCH	T	Calcul des probabilités.
PONCIN	T	Mécanique générale.			Géologie.



PROFESSEURS (suite)

SCHATZMANN	T	Astrophysique.	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psychophysiology.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	FRIEDEL	Physique des solides (Orsay).
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	M. JULIA	Chimie organ. structurale.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZET	T	Génétique (Orsay).	MAGAT	Physico-chimie des rayonnements.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay)
SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BRUSSET		Chimie générale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	LEMÉE	T Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	JEAN	Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.	MATTLER	T Chimie (Orsay).
I. EDERER	T	Chimie biologique.	L. MICHEL	Physique théor. (Orsay)
M ^{me} DURREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BERGERARD	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERTEIN	Electronique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et mécanique physique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	FRANC	Biol. animale (P.C.B.).
OLMER	T	Energétique générale.	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	STOLKOWSKI	Biol. animale (P.C.B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
BARCHWITZ		Chimie physique.	BAUDIN	Biologie.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BEAUMONT	Biologie animale.
RUSER		Biologie animale (P.C.B.).	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.	DURAND-DELGA	Géologie.
MOYSE	T	Biologie végétale (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay)
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).	TORTRAT	Calcul des probabilités.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
TONNELAT		Biologie physico-chim.	MAGNAN	T Physique (P.C.B.).
VILLE	T	Econométrie.	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	M ^{lle} FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.)
DODE	T	Chimie (Orsay).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
GUINOCHE	T	Biol. végét. (Orsay).	M ^{me} FOURÈS-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
J ^{ne} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T Microbiologie.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	SIESTRUCK	T Mécanique physique et expérimentale.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
CHAPPELLE	T	Physique (Orsay).	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques générales (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
DENY	T	Mathématiques (Orsay).	LESIEUX	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie.		

Secrétaire Général R. POUILLAIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et de Radio-électricité de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Je prie M le Professeur P. Grivet, Directeur du Laboratoire, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils judicieux et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie tous les membres de l'équipe de résonance et tout particulièrement H. Benoit pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et l'expérience qu'il m'a permis d'acquérir, ainsi que J. Hervé et H. Ottavi pour leurs suggestions sur le plan théorique ou expérimental.

Je remercie également tous les techniciens du Laboratoire ainsi que Mme Chervin qui a dactylographié le texte.

UN SPECTROMÈTRE DE PRÉCISION POUR LA RÉSONANCE NUCLÉAIRE DES LIQUIDES EN CHAMP FAIBLE ⁽¹⁾

Par JACQUES HENNEQUIN

INTRODUCTION

Lorsqu'on effectue des expériences de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) selon la méthode originelle de Bloch, par exemple, les signaux obtenus deviennent de plus en plus petits au fur et à mesure que l'intensité du champ directeur H_0 diminue et, à la température ambiante, sont extrêmement difficiles à extraire du bruit de fond lorsque H_0 atteint des valeurs de l'ordre du gauss. La faiblesse des signaux tient à deux causes. D'une part, pour une espèce nucléaire donnée, les trois composantes de l'aimantation, u , v et M_z sont proportionnelles à la valeur d'équilibre $M_0 = \chi_0 H_0$ du moment magnétique dans le champ H_0 : M_0 diminue donc proportionnellement à H_0 alors que la susceptibilité χ_0 est inversement proportionnelle à la température absolue T . D'autre part, les f. e. m. induites par les deux composantes tournantes u et v , sont, toutes choses égales par ailleurs, proportionnelles à la fréquence de rotation et par suite à l'intensité H_0 du champ directeur. Finalement, le signal de résonance varie donc comme H_0^2 et, lorsqu'on passe de la valeur relativement peu élevée, soit $H_0 = 1\,826$ Gs, du champ utilisé par F. Bloch, Hansen et Packard [9] lors des premières expériences de R. M. N., à $H_0 = 0,5$ Gs, ordre de grandeur du champ magnétique terrestre, l'intensité du signal est divisée par un facteur plus grand que 10^7 . C'est là une difficulté très sérieuse que les expérimentateurs ont cherché à tourner par des procédés indirects visant à augmenter l'intensité des signaux pour une valeur donnée de H_0 .

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 24 mai 1961 devant la Commission d'examen.

Divers procédés pour augmenter l'intensité des signaux. — Il n'est pas question de s'affranchir de la diminution du signal due à la loi de l'induction ; par contre, il est possible d'augmenter la valeur de la grandeur M_0 des équations de Bloch. On peut, ou bien augmenter χ_0 en abaissant la température, M_0 restant alors l'aimantation d'équilibre dans le champ H_0 , ou bien, tout en opérant à la température ambiante, accroître artificiellement l'aimantation nucléaire, soit par polarisation préalable dans un champ H_p très supérieur au champ H_0 , soit par emploi de l'effet Overhauser.

a) Abaissement de la température. — Il a pour résultat d'accentuer les inégalités de population des différents états de spin régies par la loi de Boltzmann. C'est ainsi que Lasarew et Schubnikow [28] ont réussi à mesurer la susceptibilité nucléaire de l'hydrogène solide avant la mise au point des techniques de résonance.

b) Polarisation préalable. — Cette méthode, utilisable avec des substances dont le temps de relaxation spin-réseau T_1 est grand, de l'ordre de quelques secondes, a été employée pour la première fois par Packard et Varian [29] dans le but de mesurer par R. M. N. l'intensité du champ magnétique terrestre. Le liquide est polarisé dans un champ $H_p \simeq 100$ Gs perpendiculaire au champ terrestre H_t ; après suppression de H_p , on observe le signal de précession libre de fréquence proportionnelle à H_t .

Ce processus présente l'inconvénient d'un fonctionnement discontinu. De plus, si le champ H_t possède une certaine inhomogénéie, ce qui est toujours le cas à l'intérieur d'un bâtiment, les fréquences de précession en différents points de l'échantillon sont différentes, et la tension induite décroît avec une constante de temps T_2^* très inférieure au temps de relaxation spin-spin T_2 . Cette sujétion d'inhomogénéie du champ est très sévère ; elle impose, pour effectuer l'expérience de Packard et Varian, de placer le récipient contenant l'eau à l'extérieur d'un bâtiment, loin de tout métal magnétique.

Pour observer des signaux en laboratoire, il est commode de compléter la méthode de polarisation précédente par une technique d'échos : c'est ce qui a été réalisé par Powles [31], mais cette méthode, fort utile pour déterminer les structures et les temps de relaxation, se prête mal aux mesures de fréquences.

Dans le cas d'un liquide, la polarisation peut être obtenue de manière continue si, à l'aide d'une pompe, on fait parcourir un circuit fermé à ce liquide : il est polarisé dans un champ fort, coule vers une région de champ faible où a lieu l'expérience et revient en champ fort pour une nouvelle polarisation. Ainsi Benoit [3] polarise de l'eau ou du benzène

dans le champ de 7,5 kGs d'un électro-aimant et, après retournement des spins par passage adiabatique rapide, observe des oscillations du type maser, dans une bobine située à une distance de 2,5 m de l'électro-aimant, région où règne un champ de quelques gauss créé par des bobines d'Helmholtz.

c) Polarisation dynamique par effet Overhauser. — Pour des substances dont la relaxation nucléaire se fait essentiellement par l'intermédiaire des électrons, la saturation de la résonance électronique conduit à un accroissement de la polarisation nucléaire. Abragam a proposé [1] et réalisé avec Solomon et Combrisson [38] un maser fonctionnant sur ce principe et utilisant une solution de nitrosodisulfonate de potassium $(\text{SO}_3)_2\text{NOK}_2$ dans l'eau. L'effet maser s'observe à la fréquence de résonance nucléaire et permet la mesure du champ magnétique terrestre avec une haute précision.

La polarisation dynamique a été utilisée également par Servoz-Gavin [36] pour accroître l'intensité du signal de précession libre dans le champ terrestre H_t . Par saturation de la résonance électronique, l'aimantation nucléaire, parallèle à H_t , se trouve augmentée de manière permanente. Cette aimantation, ainsi augmentée artificiellement, est rendue perpendiculaire à H_t grâce à un champ H' orthogonal qu'on fait croître adiabatiquement jusqu'à quelques gauss, de sorte que l'aimantation suive le champ résultant dans sa rotation de $\pi/2$. Lorsque H' est brutalement supprimé, la précession libre se produit comme dans l'expérience de Packard et Varian. Mais ce processus permet un rythme de mesure plus rapide que la méthode de Packard et Varian, car la croissance de H' dure beaucoup moins longtemps que la polarisation par le champ H_p .

Objet de la présente étude. — Dans ce travail nous avons, d'une part, repris les expériences de Benoit [3] en champ faible pour adapter le maser qu'il a imaginé à la mesure du champ magnétique terrestre, et d'autre part utilisé le procédé de polarisation continue sur courant liquide pour étudier le spectre de l'ion hypophosphoreux PO_2H_2^- dans un champ inférieur à 1 Gs. Pour cet ion, l'interaction indirecte entre le phosphore et l'hydrogène provoque une décomposition des raies de chaque élément, chacune d'elles fournissant quatre composantes. La constante de couplage correspondante a déjà été mesurée par divers auteurs dans des champs plus élevés : Roux à 35 Gs [35], J.-M. Rocard à 2 Gs [34]; la valeur ainsi trouvée est $J \simeq 520$ Hz. Dans le domaine de champ que nous avons exploré, J devient du même ordre de grandeur que l'écart Δ entre les fréquences de résonance du phosphore et de l'hydrogène, quantité appelée par Powles [32] le « déplacement chimique », au sens généralisé du terme. La modification de l'allure du spec-

tre dans un cas voisin, celui où le déplacement chimique concerne deux atomes du même élément occupant des positions différentes dans la molécule, a été étudiée théoriquement par Bernstein, Pople et Schneider [7] et vérifiée expérimentalement sur la 2-6 lutidine dans un champ de 9,4 kGs, soit une fréquence de 40 mégacycles.

CHAPITRE PREMIER

Étude de la prépolarisation.

Schéma d'ensemble. — Le dispositif expérimental est représenté par la figure 1. Le liquide, mis en mouvement par la pompe P, séjourne quelques secondes dans le récipient de polarisation R où il est soumis à

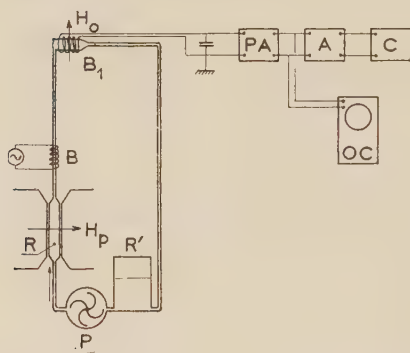


Fig. 1. — Appareillage du maser à courant liquide.

$H_p = 20$ kGs : champ de polarisation, R : récipient de polarisation, P : pompe, B : bobine de retournement, B_1 : bobine du maser dans le champ directeur $H_0 < 1$ gauss, PA : préamplificateur, A : amplificateur, C : compteur électronique, OC : oscilloscope cathodique.

l'action du champ polarisant H_p de l'ordre de $2 \cdot 10^4$ Gs. Puis par une canalisation de faible volume, il parvient rapidement dans la bobine B_1 placée dans le champ faible H_0 , compris entre 0 et 1 Gs, où la résonance est détectée. Le circuit hydraulique se termine par un réservoir R' à partir duquel le liquide est à nouveau aspiré par la pompe pour un nouveau cycle.

La partie radio-électrique de l'expérience sera étudiée au chapitre suivant (II). Nous ne la décrivons donc pas ici et nous fixerons actuellement notre attention sur le processus de prépolarisation dont nous examinerons d'abord le *rendement*. Ce rendement peut être défini comme le rapport $y = M_0/M'_0$ de l'intensité d'aimantation nucléaire M_0 qui subsiste à l'arrivée du liquide dans la bobine B_1 à celle qui correspondrait à

l'équilibre dans le champ H_p si cet équilibre était atteint, soit $M'_0 = \chi_0 H_p$. La recherche d'un bon rendement guide la réalisation expérimentale que nous décrirons ensuite ; mais il faut remarquer que pour des raisons pratiques : recherche d'un faible encombrement et d'une faible consommation de courant dans l'électro-aimant de polarisation, l'état d'équilibre M'_0 n'est jamais atteint en fonctionnement normal.

Rendement de la prépolarisation. — La polarisation du liquide dans l'électro-aimant et sa dépolarisation lors du transport vers la bobine B_1 s'effectuant toutes deux avec la constante de temps T_1 égale

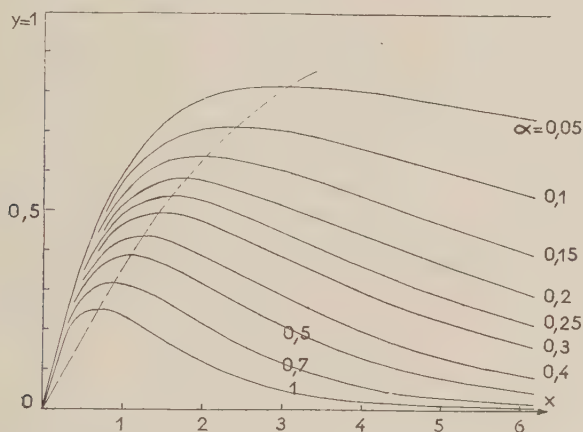


Fig. 2. — Courbes de rendement de la prépolarisation.

au temps de relaxation spin-réseau, on conçoit que, pour un liquide donné et une géométrie donnée du circuit hydraulique, il existe un débit qui fournisse un rendement optimum. En effet, pour un débit faible, la polarisation est presque totale, mais la dépolarisation est importante, et c'est l'inverse pour un débit fort.

Si t_R et t_C sont les temps de séjour respectifs d'un élément de volume donné dans le réservoir de polarisation R et dans la canalisation C, la polarisation résiduelle dans la self est :

$$M_0 = M'_0(1 - e^{-t_R/T_1})e^{-t_C/T_1}.$$

Il est commode de transformer cette formule en faisant intervenir le débit d en volume et le rapport α du volume V_C de la canalisation au volume V_R du réservoir, rapport qui joue le rôle de paramètre dans le

réseau de courbes de la figure 2. On obtient alors le rendement y en fonction de la variable sans dimension $x = V_R/T_1 d$, et du rapport α :

$$y = e^{-\alpha x}(1 - e^{-x}). \quad (1)$$

Cette figure 2 donne d'une part les courbes de rendement calculées d'après la formule (1), d'autre part une courbe en trait interrompu qui fournit le lieu du maximum de y . Le réseau de courbes ainsi obtenu est utilisable d'abord pour prévoir la construction de l'appareillage et ensuite pour trouver le débit optimum avec un appareillage donné et un liquide déterminé.

Lors du projet du dispositif expérimental, on doit choisir le volume V_R du récipient de polarisation, c'est-à-dire finalement les dimensions de l'entrefer de l'électro-aimant, et le volume V_C de la canalisation qui ne peut être réduit au-dessous d'une valeur limite. Cette limitation provient d'une part de la nécessité d'éloigner la sonde de résonance de l'électro-aimant pour réduire la perturbation apportée par le champ de fuite de ce dernier, d'autre part de l'obligation de garder à la section une valeur compatible avec des pertes de charge, et par suite une puissance de la pompe, raisonnables. Enfin, la dépolarisation se poursuivant à l'intérieur même de la bobine B_1 , on doit, pour obtenir une valeur moyenne de l'aimantation utile M_0 , compter dans V_C la moitié du volume intérieur de cette bobine. Alors la diminution de α qui entraîne une augmentation du rendement optimum ne peut être obtenue qu'en augmentant V_R .

L'obtention d'un bon rendement est finalement une question de puissance électrique mise en jeu, d'une part pour alimenter l'électro aimant, d'autre part pour faire fonctionner la pompe.

Lorsque les caractéristiques de la partie hydraulique du montage sont fixées, on peut trouver, grâce à ce réseau de courbes, le débit optimum pour un liquide déterminé et le rendement correspondant. Ce débit optimum est fourni par l'expression :

$$d_m = \frac{V_R}{T_1 \text{Log} [1 + (V_R/V_C)]}.$$

A l'aide du dispositif décrit au chapitre V, le maximum a été effectivement observé avec l'eau et le benzène, pour trois valeurs du rapport α .

Signalons toutefois que les maxima correspondent à des débits plus voisins que ceux prévus par le calcul. Une explication de ce fait peut être l'influence de champs parasites alternatifs qui dépolariseraient partiellement le liquide, phénomène déjà reconnu par Benoit [3]. Ces champs produiraient un retournement partiel des spins selon le processus de passage adiabatique rapide (P. A. R.) envisagé au chapitre II et réalisé ici imparfaitement. On conçoit que le débit puisse intervenir puisque la modification d'orientation de M_0 par P. A. R. dépend de la

vitesse du liquide. Un argument à l'appui de cette interprétation est que le signal disparaît lorsqu'on fait passer la canalisation transportant le liquide polarisé à proximité immédiate de la pompe.

A propos de ces phénomènes de dépolarisation lors du transport du liquide, mentionnons des expériences que nous avons effectuées pour essayer de mettre en évidence une variation du T_1 par contact du liquide avec des substances solides en grains de petite dimension. La question a été étudiée par Broersma [15] lorsque le solide est sous forme de poudre avec des grains de 10 à 50 μ . Opérant avec des grains plus gros, 250 à 500 μ , pour conserver un débit suffisant, nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation du T_1 .

Électro-aimant de polarisation. — Cet électro-aimant doit répondre aux impératifs suivants : d'abord fournir un champ de polarisation élevé dans un volume important, ensuite présenter un champ de fuite aussi réduit que possible, à une distance de quelques mètres. Cette exigence est satisfaite grâce à une culasse très fermée et d'assez grandes dimensions pour que le métal soit loin de la saturation.

a) **Réalisation.** — L'électro-aimant que nous avons utilisé et qui a été fabriqué spécialement pour ces expériences est représenté en coupe par la figure 3. La figure 4, donne les caractéristiques magnétiques des métaux employés, à savoir :

— acier XC 10 pour la culasse,

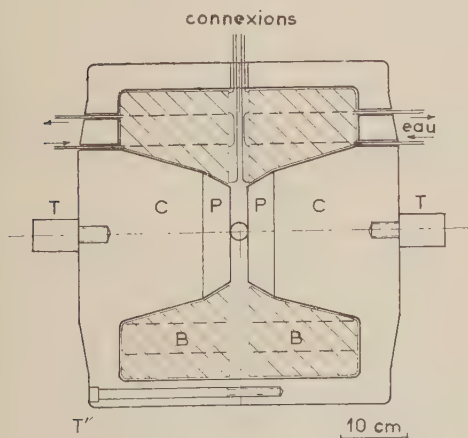


Fig. 3. — Electro-aimant de polarisation (coupe) : C : culasse en acier XC 10, P : pièces polaires en alliage AFK2, B : bobinage.

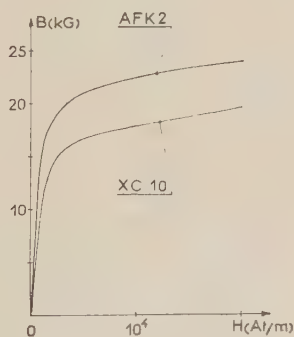


Fig. 4. — Caractéristiques magnétiques des aciers constitutifs de l'électro-aimant.

— alliage au ferro-cobalt AFK 2 ⁽¹⁾ à induction de saturation élevée pour les pièces polaires.

Cet électro-aimant se présente extérieurement sous la forme d'un cylindre de révolution de 52 cm de diamètre et 48 cm de hauteur. Il repose sur son support par les deux tourillons T, ce qui le rend mobile autour d'un axe horizontal. La culasse est formée de deux parties assemblées par les trois tiges T'. Les pièces polaires de 40 mm d'épaisseur collées à l'araldite sur la culasse laissent entre elles un entrefer de 24 mm d'épaisseur et 143 mm de diamètre. Celui-ci est accessible grâce à une fenêtre fermée par une pièce métallique qu'on réajuste soigneusement sur la culasse après introduction du récipient de polarisation qui remplit tout l'entrefer. Deux trous diamétralement opposés permettent l'arrivée et le départ du liquide.

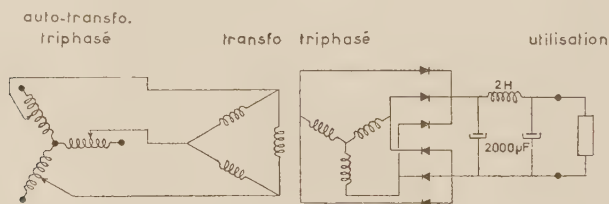


Fig. 5. — Alimentation de l'électro-aimant.

Chacune des deux bobines comporte 1 090 tours d'un fil de cuivre de section rectangulaire de $5 \times 2,24$ mm et présente une résistance à froid de 1,35 Ω . L'alimentation était assurée soit par le groupe générateur de courant continu du laboratoire, soit plus commodément par un pont redresseur hexaphasé à diodes au silicium schématisé sur la figure 5. L'eau de refroidissement circule dans du tube de cuivre 5-7, enroulé suivant deux surfaces cylindriques repérées sur la figure 3 par des traits interrompus.

b) Performances. — La caractéristique champ courant est donnée par la figure 6 tandis que la figure 7 indique le champ de fuite en fonction du champ dans l'entrefer à diverses distances de ce dernier, dans le plan de symétrie de l'électro-aimant.

On voit que le champ dans l'entrefer, mesuré à la bobine tournante, peut atteindre 24 kGs, mais la forte saturation du métal provoque alors un champ de fuite élevé, égal à 65 mGs à une distance de 2 m de l'axe de révolution. Ce champ de fuite diminue très vite lorsqu'on abaisse le champ dans l'entrefer : il ne vaut plus que 2 mGs au point précédem-

(1) Fabrication de la Société Métallurgique d'Imphy.

ment envisagé pour 20 kGs dans l'entrefer. Cette valeur $H_p = 20$ kGs, obtenue avec un courant de polarisation de 20 A, a été utilisée dans les expériences qui suivent, sauf pour observer la raie très intense de l'eau ou du benzène avec le dispositif du chapitre V. Nous devons alors diminuer le courant d'excitation (cf. fig. 17) et le signal demeurerait même visible en polarisant seulement avec le champ rémanent de l'électro-aimant.

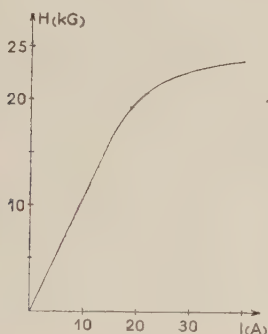


Fig. 6.

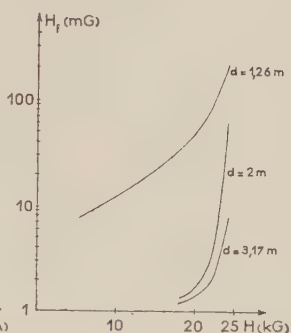


Fig. 7.

Fig. 6. — Caractéristique champ-courant de l'électro-aimant.

Fig. 7. — Champ de fuite H_f de l'électro-aimant en fonction du champ H dans l'entrefer à diverses distances d de l'entrefer.

Pour le fonctionnement de l'oscillateur maser du chapitre II, nous devons connaître également l'intensité H du champ et le gradient dH/dr de cette intensité au voisinage immédiat de l'électro-aimant, sur le trajet radial suivi par le liquide. Pour 20 kGs dans l'entrefer on mesure $H = 3,5$ Gs et $dH/dr = 0,46$ Gs/cm à 6 cm du bord de l'électro-aimant, valeurs devenant respectivement 2,3 Gs et 0,23 Gs/cm à une distance de 10 cm.

Circuit hydraulique. — Le récipient de polarisation R en laiton a un volume intérieur de 295 cm³. La canalisation C d'amenée en B_1 , de diamètre intérieur 5 mm, est en verre avec des raccords souples en chlorure de polyvinyle de même diamètre et le volume de liquide à l'intérieur de la bobine B_1 est de 48 cm³. Tout le reste de la canalisation est en tuyau de chlorure de polyvinyle de diamètre intérieur plus grand, soit 8 mm pour diminuer les pertes de charge. La pompe est une pompe centrifuge Salmson WP 10 à corps en acier inoxydable entraînée par un moteur de 1/5 CV.

Lors des expériences décrites au chapitre V, le volume de la canalisation C était 55 cm^3 , correspondant à $\alpha = 0,27$. Pour la solution très concentrée et visqueuse utilisée, le débit était de $35 \text{ cm}^3/\text{sec}$ et le temps de relaxation T_1 des raies étudiées de 1,4 sec, caractéristiques entraînant pour α la valeur 6, et pour le rendement la valeur 0,2 alors que le rendement maximum pour $\alpha = 0,27$ est de l'ordre de 0,5. Les résultats obtenus avec la présente installation pourraient être sensiblement améliorés. On pourrait :

— faire circuler le liquide plus vite ; pour cela il faut une pompe plus puissante, la pression actuelle, à peine supérieure à 1 kg/cm^2 , passe alors à 5 kg/cm^2 ou même à 15 kg/cm^2 , dans les expériences faites par Stefani. Les canalisations doivent être plus soignées dans leur partie haute pression (raccords avec joints coniques vissés, tuyaux en nirob, etc.).

— augmenter le volume du récipient de polarisation : l'électroaimant de la figure 3 ne consomme que 2 kW ; on augmenterait notablement le volume du réservoir R en passant à 5 kW, ce qui est encore acceptable vu la simplicité du redresseur au silicium.

Ces deux améliorations permettraient d'atteindre un rendement supérieur à 0,5.

CHAPITRE II

Maser à R. M. N. en champ très faible.

Principe. — L'ensemble des noyaux de spin $1/2$ est placé dans un champ magnétique H_p important, lors de la traversée du réservoir R ; ils se répartissent alors entre deux niveaux d'énergie, dont le plus bas est le plus peuplé. Si l'on suppose, pour simplifier l'exposé, que l'équilibre est atteint ⁽¹⁾, il en résulte l'apparition d'une aimantation nucléaire $\vec{M}_0 = \chi_0 \vec{H}_p$, parallèle au champ qui disparaît avec la constante de temps T_1 lorsque le système est porté dans un champ très faible comme le champ terrestre H_t . Plus précisément, l'aimantation tend vers la nouvelle valeur d'équilibre $\vec{M}_{0t} = \chi_0 \vec{H}_t$, mais cette valeur est très petite parce que H_t est très faible, et nous la négligerons.

Par une opération supplémentaire que l'on appellera « retournement », on peut réussir à échanger les populations de ces deux niveaux d'énergie ; il est équivalent de dire, du point de vue macroscopique habituel, que l'on a inversé l'aimantation nucléaire qui s'oriente alors à l'opposé

(1) En fait, il ne l'est jamais d'après l'étude faite au chapitre précédent.

du sens du champ sans changer d'intensité : ce nouvel état d'aimantation se relaxe comme l'état ordinaire avec la même constante de temps T_1 , et tend vers la valeur finale $\vec{M}_0$, soit pratiquement vers zéro, lorsque l'échantillon est transporté adiabatiquement dans le champ terrestre. L'excès d'énergie du système de spins est alors cédé au réseau. Mais si avant de s'être relaxé naturellement, cet échantillon d'aimantation inversée parvient dans une bobine B_1 accordée à la fréquence circulaire de Larmor ω_0 des noyaux, l'énergie en excès est cédée, non plus au réseau, mais au circuit électrique. Et l'on conçoit que, si le circuit présente de faibles pertes, c'est-à-dire présente un coefficient de qualité Q important, et si l'excès d'énergie du système de spins est notable, c'est-à-dire que la valeur absolue de l'aimantation nucléaire M_0 est grande, le système puisse entrer en oscillation : on a constitué ainsi un maser à résonance nucléaire. Nous allons préciser par le calcul ces considérations qualitatives : nous obtiendrons ainsi la condition limite d'accrochage et en même temps la fréquence d'oscillation du maser.

Le procédé utilisé ici pour échanger les populations des deux niveaux d'énergie est celui de Benoit [3], qui est très simple et présente un excellent rendement. Nous examinerons au chapitre III, l'utilisation de ce maser pour la mesure du champ magnétique terrestre.

Interaction d'un système de spins avec un circuit électrique. —

La question fut examinée pour la première fois par Bloembergen et Pound [12] : ces auteurs ont modifié les équations de Bloch, pour introduire l'interaction spin-circuit oscillant. Mais, à partir de ces équations correctes, ils n'avaient pas conclu à la production d'oscillations et c'est Townes [39] qui découvrit la possibilité des oscillations maser en partant de considérations énergétiques et quantiques, dans le cas de la résonance électronique.

Bloom [13] et Vladimírsky [41] ont complété la théorie de Bloch, Bloembergen et Pound et établi clairement la condition d'établissement des oscillations. Depuis, la question a été reprise de différents points de vue par de nombreux auteurs [3] [18] [19] [37].

Nous analyserons donc ici un cas plus général : celui d'un circuit oscillant, noté 1, couplé, d'une part avec un système de spins nucléaires comme dans les cas précédents et, d'autre part, avec un second circuit, noté 2, sans interaction directe avec les spins. Cette amélioration a été proposée dans le cas du maser à ammoniac par les chercheurs suisses, Bonanomi *et al.* [14] : il est particulièrement intéressant de l'appliquer à la mesure des champs car elle fournit un moyen pratique de réduire une erreur définie dans la suite, celle d'entraînement de fréquence. Cette possibilité a été discutée au laboratoire par Hahn [21] qui a donné une version différente des calculs et en a envisagé l'application au cas des champs forts.

a) Mise en équation. — Soit B_1 , orientée suivant l'axe Ox du trièdre du laboratoire, la bobine contenant les spins. Ceux-ci sont soumis d'une part au champ H_0 parallèle à Oz , d'autre part au champ radiofréquence créé par B_1 . En fait ce dernier n'a pas une amplitude constante sur tout le volume de l'échantillon et nous désignons dans la suite par H_x sa valeur moyenne. Le système de spins est alors décrit par les équations de Bloch où l'on pose $\omega_0 = \gamma H_0$:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2^*} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x + \gamma H_x M_z - \frac{M_y}{T_2^*} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma H_x M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}$$

La notation M_0 usuelle pour la valeur d'équilibre de M_z désignant dans la suite une autre grandeur, nous utilisons le symbole M_{0t} , rappelant que le champ directeur est le champ terrestre. De plus, T_2^* représente le temps de relaxation transversal expérimental, c'est-à-dire diminué sous l'influence des inhomogénéités de champ ; il est défini par : $T_2^* \gamma \Delta H = 1$, où ΔH est la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de résonance.

Pour réaliser la condition que le circuit 2 ne soit pas couplé au sys-

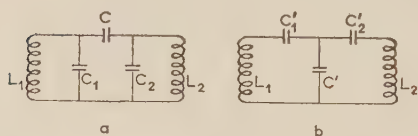


Fig. 8.

tème de spins, tout en étant couplé électriquement au circuit 1, avec un coefficient de couplage pouvant être choisi à toute valeur que l'on désire, nous utiliserons le couplage par capacité représenté par la figure 8a. En fait les calculs

sont plus simples avec la structure 8b ; nous raisonnerons donc sur cette configuration et reviendrons au schéma réel à la fin du calcul en transformant le T formé par les capacités en une structure en π . La bobine B_1 , comportant N tours de surface moyenne S et accordée à la pulsation $\omega_1 \approx \omega_0$, est soumise à la f. e. m. d'induction provenant de l'aimantation nucléaire :

$$e = -4\pi \cdot 10^{-8} \gamma N S \frac{dM_x}{dt}$$

où η est le coefficient de remplissage. La loi d'Ohm s'exprime donc :

$$L_1 \frac{d^2 i_1}{dt^2} + r_1 \frac{di_1}{dt} + i_1 \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C'} \right) + \frac{i_2}{C'} = -4\pi \eta \cdot 10^{-8} N S \frac{d^2 M_x}{dt^2}.$$

Tenant compte de la relation $H_x = KNi_1$, de l'expression de la self $L_1 = 10^{-8}KN^2S$, et du coefficient de qualité $Q_1 = \frac{L_1\omega_1}{r_1}$, on obtient :

$$4\pi\eta \frac{d^2M_x}{dt^2} + \frac{d^2H_x}{dt^2} + \frac{\omega_1}{Q_1} \frac{dH_x}{dt} + \omega_1^2 H_x + K \frac{Ni_2}{L_1 C'} = 0.$$

La loi d'Ohm dans le circuit 2 s'exprime de même :

$$\frac{i_1}{L_2 C'} + \frac{d^2i_2}{dt^2} + \frac{\omega_2}{Q_2} \frac{di_2}{dt} + \omega_2^2 i_2 = 0.$$

b) Résolution. — Ce système de cinq équations comporte d'abord la solution $M_x = M_y = H_x = i_2 = 0$, et M_z tendant vers M_{0t} avec la constante de temps T_1 . En fait, dans nos expériences M_z est maintenu constant et égal à M_0 par un apport continu de liquide polarisé dans B_1 . Si les quatre quantités précédentes sont, non plus nulles, mais très petites, la troisième équation de Bloch n'est modifiée que par un terme du second ordre ; nous ne l'utiliserons donc plus. Comme d'autre part, l'énergie du système reste constante du fait de la circulation de liquide, nous chercherons pour les quatre grandeurs envisagées une solution de la forme $e^{j\omega t}$. Le système caractéristique s'écrit alors :

$$(j\omega T_2^* + 1)M_x - \omega_0 T_2^* M_y = 0 \quad (1)$$

$$\omega_0 T_2^* M_x + (j\omega T_2^* + 1)M_y - \gamma T_2^* M_0 H_x = 0 \quad (2)$$

$$-4\pi\eta\omega^2 M_x + \left(\omega_1^2 - \omega^2 + j\frac{\omega_1\omega}{Q_1}\right)H_x + \frac{KN}{L_1 C'} i_2 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{i_1}{L_2 C'} + \left(\omega_2^2 - \omega^2 + j\frac{\omega_2\omega}{Q_2}\right)i_2 = 0. \quad (4)$$

Éliminant M_y entre les équations (1) et (2) et i_2 entre (3) et (4), on obtient deux équations de la forme :

$$A_1 M_x + A_2 H_x = 0$$

$$A_3 M_x + A_4 H_x = 0$$

qui sont compatibles si :

$$A_1 A_4 - A_2 A_3 = 0. \quad (5)$$

En égalant les parties réelle et imaginaire, on arrive à la condition limite d'accrochage et à l'expression de la fréquence d'oscillation.

Pour simplifier l'équation (5) posons :

$$\omega = \omega_0(1 + \varepsilon) \quad \omega_1 = \omega_0(1 + \varepsilon_1) \quad \text{et} \quad \omega_2 = \omega_0(1 + \varepsilon_2)$$

et développons suivant les puissances successives de ε . Les quatre quantités A s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}
 A_1 &\approx -2\varepsilon\omega_0^2(T_2^*)^2 + 2j\omega_0 T_2^*(1 + \varepsilon) + 1 \\
 A_2 &= -\omega_0\gamma(T_2^*)^2 M_0 \\
 \frac{A_3}{4\pi\eta\omega_0} &\approx -(1 + 2\varepsilon)\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon)(2 + \varepsilon_2) + j\frac{1 + \varepsilon + \varepsilon_2}{Q_2}\right] \\
 \frac{A_4}{\omega_0} &\approx \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon)(2 + \varepsilon_1) + j\frac{1 + \varepsilon + \varepsilon_1}{Q_1}\right]\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon)(2 + \varepsilon_2) + j\frac{1 + \varepsilon + \varepsilon_2}{Q_2}\right] \\
 &\quad - k^2(1 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2).
 \end{aligned}$$

Le coefficient de couplage k intervenant dans A_4 est défini par :

$$k^2 = \frac{C'_1 C'_2}{(C' + C'_1)(C' + C'_2)} = \frac{C^2}{(C + C_1)(C + C_2)}.$$

D'autre part on voit intervenir le terme $\omega_0 T_2^*$: nous poserons $\frac{\omega_0 T_2^*}{2} = Q_n$ coefficient de qualité de la résonance nucléaire. Cette définition est justifiée par le fait que les oscillations libres d'un circuit oscillant décroissent avec la constante de temps $\frac{2L}{r} = \frac{2Q}{\omega_0}$ alors que la précession libre disparaît avec la constante de temps T_2^* . Dans le champ terrestre $\omega_0 \approx 4\pi \cdot 10^3$ rad/sec et dans le laboratoire où l'inhomogénéité du champ est notable, nous avons $T_2^* = 0,3$ sec. Par suite Q_n est au moins de l'ordre de $2 \cdot 10^3$ et dans A_1 nous pouvons négliger 1 devant $-8\varepsilon Q_n^2 = -32 \cdot 10^6 \varepsilon$. Enfin nous avons conservé des termes en ε_1^2 , ε_1 , ε_2 et ε_2^2 dont nous aurons besoin dans la suite.

c) Condition d'accrochage des oscillations. — Egalant les parties imaginaires de (5) avec $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$, on obtient la condition limite d'accrochage, dans laquelle Q_a est la valeur limite de Q_1 permettant l'oscillation ; nous dirons plus brièvement le « Q limite d'accrochage » :

$$-2\pi\eta\gamma Q_a T_2^* M_0 = 1 + k^2 Q_a Q_2. \quad (6)$$

On retrouve bien la condition de Townes : l'aimantation M_0 doit d'abord être négative. D'autre part, elle doit être suffisamment grande en valeur absolue et les considérations qualitatives du début fixent le sens de l'inégalité nécessaire pour l'entretien des oscillations :

$$-M_0 \geq \frac{1 + k^2 Q_1 Q_2}{2\pi\eta\gamma Q_1 T_2^*}. \quad (6 \text{ bis})$$

Enfin pour $k = 0$ on retombe sur la condition énoncée par Vladimisky.

d) Fréquence des oscillations. — Égalant les parties réelles de (5) avec les termes du premier ordre en ε , ε_1 , ε_2 , il vient :

$$-2\pi\eta\gamma T_2^* M_0(\varepsilon_2 - \varepsilon) = \varepsilon \frac{-\varepsilon_1}{Q_2} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{Q_1} + \varepsilon Q_n \left(k^2 + \frac{1}{Q_1 Q_2} \right).$$

Transformant le premier membre à l'aide de (6) et posant $Q_1 Q_2 = x$, on arrive à :

$$\varepsilon = \frac{Q_1(\varepsilon_1 - k^2 Q_2^2 \varepsilon_2) - Q_2(x - 1)\varepsilon_2}{Q_n(1 + k^2 Q_1 Q_2) + Q_1(1 - k^2 Q_2^2) - Q_2(1 - x)} \quad (7)$$

expression qui définit au premier ordre, sous forme relative, l'entraînement de fréquence propre aux masers, et qui fournit en particulier la valeur $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 Q_1}{Q_1 + Q_n} \ll \varepsilon_1$ se rapportant au cas courant où il n'y a qu'un seul circuit oscillant. Mais l'équation (7) met aussi en évidence un fait nouveau : l'annulation possible au premier ordre de l'entraînement de fréquence sous les conditions :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad \text{et} \quad k^2 Q_2^2 = 1 - Q_2 \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right).$$

On retrouve donc ici en basse fréquence, par une théorie de circuits, l'avantage du procédé proposé par Bonanomi en ondes centimétriques, pour éliminer l'entraînement de fréquence. La première condition impose l'égalité des fréquences propres des deux circuits, ce que nous supposons réalisé dans la suite ; la seconde est un peu plus délicate à réaliser expérimentalement et fixe la grandeur du coefficient de couplage que l'on peut ajuster ici commodément au moyen du condensateur variable C.

e) Plage d'accrochage. — On entend par là le domaine de variation possible de $\omega_1 = \omega_2$ autour de ω_0 sans que cesse l'oscillation : cette plage est définie par une limite supérieure de $|\varepsilon_1|$. Considérons de nouveau les parties imaginaires de (5), mais en conservant les termes de degré le plus bas en ε_1 et ε_2 et en tenant compte également de la grande valeur de Q_n . De plus on écrira tout de suite l'inégalité qui a conduit à (6 bis) au lieu de l'égalité menant à (6). On arrive ainsi à :

$$\left. \begin{aligned} 4\varepsilon Q_n [(\varepsilon_1 - \varepsilon)Q_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon)Q_2] + 1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + k^2 Q_1 Q_2 (1 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) \\ \leq -2\pi\eta\gamma M_0 Q_1 T_2^* (1 + \varepsilon_2) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Cette inégalité (8) ne peut servir dès maintenant à déterminer la plage d'accrochage du maser à deux circuits couplés, lorsque ε est nul au premier ordre et nous devons chercher le terme de ε qui est du second ordre en ε_1 . Par contre nous pouvons retrouver la plage d'accrochage du maser à un seul circuit ; (8) devient alors :

$$4\varepsilon Q_n(\varepsilon_1 - \varepsilon) Q_1 \leq -2\pi\eta\gamma M_0 Q_1 T_2^* - 1 = \frac{Q_1}{Q_a} - 1$$

soit :

$$\varepsilon_1 \leq \frac{Q_1 + Q_n}{2Q_1 Q_n} \sqrt{\frac{Q_1}{Q_a} - 1}.$$

Reste à trouver l'expression au second ordre de ε . Dans les parties réelles de (5), écrivons les termes en ε_1^2 , ε_1 , ε_2 et ε_2^2 puisque ceux du premier ordre s'éliminent :

$$2\varepsilon D = Q_1 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + Q_2 \varepsilon_2 (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) - Q_2 \varepsilon_2^2 (x + k^2 Q_1 Q_2) + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{4Q_n} (1 + 4k^2 Q_1 Q_2)$$

où D est le dénominateur de (7).

Le rapport du dernier terme aux précédents est de l'ordre de $1/Q_n Q_1 \varepsilon_1$. Or avec $Q_1 = 25$, ce rapport est inférieur à $1/5 \cdot 10^4 \varepsilon_1$ et est donc très inférieur à 1 pour les valeurs de ε_1 pour lesquelles ce calcul a un sens.

Faisant alors $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ et tenant compte de l'annulation de ε au premier ordre, on obtient :

$$\varepsilon = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_n (1 + k^2 Q_1 Q_2)} \varepsilon_1^2.$$

Portant cette expression dans (8) dans laquelle on prend $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, on obtient l'inégalité définissant la plage d'accrochage du maser à deux circuits couplés :

$$\frac{4(Q_1 + Q_2)^2}{1 + k^2 Q_1 Q_2} \varepsilon_1^3 + \left(2 - \frac{Q_1}{Q_a} + 3k^2 Q_1 Q_2\right) \varepsilon_1 \leq \frac{Q_1}{Q_a} - 1. \quad (9)$$

Dans le cas où $Q_1 = \frac{4}{3} Q_2 = \frac{9}{4} Q_a$, choix des paramètres qui annule le coefficient de ε_1 et entraîne $k^2 Q_1 Q_2 = \frac{1}{12}$, on obtient :

$$\varepsilon_1 \leq 0,48 \cdot Q_1^{-2/3}.$$

Lorsque $\omega_1 = \omega_2$ est fixé, on peut évaluer la plage d'accrochage en champ ; son amplitude totale ΔH est telle que $\frac{\Delta H}{H} \simeq Q_1^{-2/3}$.

Inversion des populations des niveaux d'énergie. — Elle a été réalisée selon la technique mise en œuvre par Benoit [3] sur le principe dit du « passage adiabatique rapide » proposé par Bloch lors de la découverte de la R. M. N. [8]. Lorsqu'un système de spins soumis à un champ radiofréquence tournant d'amplitude h_1 est placé dans un champ directeur H variant avec le temps de sorte que l'on passe par la résonance, les spins sont retournés lors de ce passage sous la condition $\gamma h_1^2 \gg \frac{dH}{dt}$, condition qui suppose négligeable la relaxation.

Dans la technique de Benoit, le retournement est produit par passage du liquide à la vitesse v dans une bobine longue B créant un champ tournant à la vitesse angulaire ω_1 et située dans un champ statique inhomogène H . Si, à l'intérieur de B, H prend la valeur H_1 telle que $\omega_1 = \gamma H_1$ les spins subiront le phénomène de résonance. En d'autres termes, dans le trièdre tournant autour de H à la vitesse angulaire ω_1 , le champ effectif $H_e = \left[\left(H - \frac{\omega_1}{\gamma} \right)^2 + h_1^2 \right]^{1/2}$ tourne de 180° autour d'un diamètre horizontal. Si la condition adiabatique est réalisée, l'aimantation M reste approximativement alignée sur le champ effectif, tout au long du mouvement, et se trouve donc à la sortie de B dans une orientation antiparallèle au champ directeur H . Le retournement de M ainsi obtenu le long de B est représenté sur la figure 9, en supposant que la condition du P. A. R. est parfaitement satisfaite.

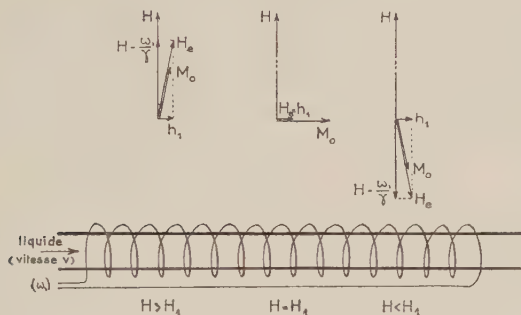


Fig. 9. — Principe du retournement de $\vec{M}_0$ par passage adiabatique rapide.

Cette condition impose que le paramètre $a = \frac{\gamma h_1^2}{dH/dt}$ soit très supérieur à 1. Si elle n'est pas réalisée, $\vec{M}$ prend du retard sur $\vec{H}_e$ lors de la rotation de ce dernier et, bien au-delà de la résonance, fait un angle θ avec $\vec{H}_e$, soit un angle $\pi - \theta$ avec $\vec{H}$. La composante transversale qui en résulte disparaît rapidement avec la constante de temps T_2^* , qui est courte puisque le retournement est effectué en champ inhomogène. Seule subsiste la composante longitudinale — $M \cos \theta$, au lieu de — M si le retournement était parfait. Benoit et Hénon [3] ont étudié la variation du facteur de retournement $F = -\cos \theta$, en fonction de a , variant de 1/30 à 10. Retenons seulement ici que F , qui vaut déjà — 0,92 pour $a = 2$, atteint la valeur — 0,99 pour $a = 3$. Le retournement est alors pratiquement parfait. Or si dH/dr est la dérivée de l'intensité du

champ parallèlement à la vitesse v du liquide, la variation du champ au niveau d'un noyau est caractérisée par $dH/dt = v(dH/dr)$. Le retournement idéal est donc réalisé à mieux que 1 p. 100 si :

$$\gamma h_1^2 \geq 3v \frac{dH}{dr}.$$

Les valeurs de dH/dr ont été indiquées au chapitre premier, lorsque $H_p = 20$ kGs. Dans ce cas, pour une bobine dont le centre est situé à 8 cm du bord de l'électro-aimant et un débit de liquide de $40 \text{ cm}^3/\text{sec}$, soit une vitesse $v \approx 200 \text{ cm/sec}$, on obtient la condition $h_1 \geq 9 \cdot 10^{-2} \text{ Gs}$, lorsque les noyaux dont on désire retourner les spins sont des protons.

Pratiquement, notre bobine de retournement B comporte 2 300 tours de fil de diamètre $1/3/100$ enroulés sur un mandrin de 14 mm de diamètre et présente une longueur de 7 cm. Cette longueur est telle que la fréquence d'excitation $f_1 = \omega_1/2\pi$ n'est pas très critique : elle est de l'ordre de 12 kHz pour la position précédemment indiquée et la valeur $H_p = 20$ kGs et seulement 3,5 kHz pour la même position et $H_p = 10$ kGs. Lors du fonctionnement habituel, soit $H_p = 20$ kGs, la tension efficace d'excitation doit être au moins égale à 0,5 V pour réaliser la condition $a \geq 3$. Cette tension est fournie directement par un générateur BF à battement.

Réalisation de la condition d'oscillation. — A la sortie de la bobine de retournement, on dispose donc d'un liquide dont l'aimantation nucléaire M est négative et de valeur absolue toujours importante. Lors du transport de ce liquide jusqu'à la bobine B_1 , cette aimantation reste constamment antiparallèle au champ statique le long de la canalisation à condition que les changements d'orientation de ce champ soient assez lents pour que la condition adiabatique soit satisfaite. Ce point ne soulève d'ailleurs aucune difficulté expérimentale. De plus la relaxation entraîne une diminution de la grandeur de cette aimantation et il arrive dans la bobine B_1 un liquide d'aimantation M_0 qui peut donner naissance à une oscillation du type maser si :

$$-2\pi\gamma M_0 Q T_2^* > 1.$$

Nous écrivons ici la condition relative au cas du maser à un seul circuit oscillant, cas qui correspond aux expériences que nous avons réalisées. Examinons l'influence des divers paramètres qui interviennent dans cette inégalité.

Le coefficient de remplissage η est rendu maximum en bobinant directement B_1 sur l'ampoule de verre qui contient le liquide : nous reviendrons ultérieurement sur la conformation de cette enveloppe de verre. Quant au rapport gyromagnétique, il est le plus grand possible

puisque les liquides utilisés sont des composés hydrogénés : eau ou benzène. Discutons plus en détail les trois derniers facteurs.

a) Intensité d'aimantation M_0 . — La question a déjà été examinée en détail au chapitre I. Ajoutons seulement que l'utilisation du nouvel électro-aimant correspond à une amélioration sensible du dispositif initial de Benoit puisque ce dernier ne disposait que d'un champ de polarisation de 7,5 kGs et que nous utilisons couramment 20 kGs.

b) Coefficient de qualité Q . — Pour atteindre la condition limite d'accrochage, Benoit introduisait une résistance négative en parallèle sur le circuit oscillant, selon le montage proposé par Harris [22]. Par ce procédé, le coefficient de surtension Q atteint facilement des valeurs de l'ordre de 10 000, permettant ainsi d'obtenir des oscillations, même si le champ de polarisation est inférieur à 1 kGs. Mais il apparaît du même coup deux inconvénients très sérieux : d'une part, le circuit de réaction introduit un bruit nuisible à une mesure de précision de la fréquence, d'autre part et surtout, le coefficient de qualité Q étant du même ordre de grandeur que le coefficient de surtension nucléaire Q_n , l'entraînement de fréquence, égal à $Q/(Q + Q_n)$ en valeur relative, prend une valeur tout à fait inadmissible. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir l'oscillation avec un coefficient de surtension plus faible et, si possible, sans réaction électronique.

L'augmentation de M_0 liée à un champ de polarisation plus intense répond au premier but poursuivi. Pour augmenter le Q naturel du circuit nous avons songé à plonger la bobine B_1 dans l'air liquide, le récipient contenant le liquide en mouvement ayant la structure d'un vase Dewar, comme le montre la figure 10 c. Cette structure présente évidemment l'inconvénient de diminuer le coefficient de remplissage η . Nous avons testé à cet égard plusieurs bobines, de mêmes dimensions pour garder η constant, et différant par le diamètre du fil et sa nature : fil plein ou fil divisé. Le résultat, assez décevant, fut, pour la plus satisfaisante d'entre elles, un Q maximum de 110 à 2 kHz, fréquence voisine de la fréquence de Larmor des protons dans le champ terrestre.

Le Q limite d'accrochage correspondant, déterminé grâce à une légère réaction électronique, était alors de 250. Il s'est donc avéré impossible d'obtenir par cette méthode l'oscillation maser sans augmenter artificiellement le coefficient de surtension naturel du circuit oscillant, tout au moins dans le laboratoire où les parties métalliques des murs en ciment armé limitaient l'homogénéité du champ à 0,4 mGs sur l'étendue de l'échantillon.

c) Temps de relaxation transversal expérimental T_2^* . — Il est notablement inférieur au T_2 vrai du liquide du fait des inhomogénéités de champ.

Augmenter T_2^* revient donc à améliorer l'homogénéité du champ directeur. Deux solutions sont possibles : ou bien placer la bobine B_1 hors d'un bâtiment de construction classique, dans un observatoire géomagnétique, ou bien, employer la méthode de l'échantillon tournant proposé indépendamment par Purcell et Carr [16] et par F. Bloch [10].

Pour poursuivre les expériences dans le laboratoire, nous avons choisi la seconde [24], en profitant de l'énergie cinétique du liquide pour provoquer la rotation. La figure 10, *a* et *b*, montre les deux types de

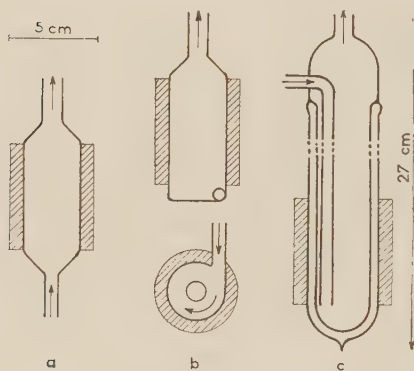


Fig. 10. — Différents types de bobines de réception :

- a) Filets liquides parallèles à l'axe.
- b) Rotation du liquide augmentant T_2^* .
- c) Structure d'un vase Dewar pour immersion dans l'air liquide.

réipients utilisés. Dans la structure primitive (*a*), les filets de liquide sont sensiblement parallèles à l'axe de la bobine. Avec la forme nouvelle (*b*), uniquement utilisée dans toute la suite, le liquide arrive dans B_1 , non plus parallèlement à l'axe, mais dans le plan de la section droite terminale, tangentiellement à la circonférence limite. Grâce à sa vitesse v , le liquide se met alors à tourner rapidement à l'intérieur de la bobine, ce qui provoque un effet de moyenne sur le champ H_0 selon le calcul de Bloch. La photographie 1 montre le signal d'absorption pour les deux bobines (*a*) et (*b*) respectivement, avec le même rapport Q/Q_a dans les deux cas de sorte que la hauteur des signaux soit la même [4]. On en déduit T_2^* à partir de la largeur de la raie à mi-hauteur, compte tenu de l'amortissement par rayonnement cohérent : il vaut 0,1 sec en (*a*) et 0,3 sec en (*b*). Notons de plus que l'effet de rétrécissement de la raie obtenu par cette méthode dépend de façon assez critique de l'orientation de la bobine B_1 : ainsi les deux raies de la photographie 1 ont été obtenues en plaçant successivement les bobines (*a*) et (*b*) dans la même position correspondant à la meilleure orientation. Même pour la structure (*a*) où le liquide ne tourne pas, la raie s'élargit notablement lorsque l'on s'éloigne de cette orientation privilégiée.

En ce qui concerne l'amélioration des performances du maser, la

rotation du liquide s'est finalement avérée extrêmement efficace, puisqu'elle a permis d'obtenir l'oscillation *en l'absence de toute réaction électronique*. C'est là un perfectionnement important lorsqu'on veut utiliser le maser à la mesure précise d'un champ magnétique, question qui fait l'objet du chapitre III. La photographie 2 montre le signal obtenu dans ces conditions avec un coefficient de surtension naturel de 26. La tension aux bornes de B_1 est alors de 0,23 mV efficace et nécessite donc une amplification. Nous terminons ce chapitre en décrivant l'amplificateur que nous avons employé.

Amplification du signal. — La tension oscillante aux bornes de B_1 est appliquée aux bornes d'un préamplificateur à faible bruit étudié au laboratoire par J.-P. Renard [33]. Le préamplificateur est suffisant si on veut seulement observer le signal du maser sur un oscilloscope. Il doit être suivi d'un autre amplificateur lorsqu'on veut mesurer la fréquence de l'oscillation à l'aide d'un compteur électronique nécessitant pour sa commande une tension de plusieurs volts.

Le préamplificateur, du type cascode, est représenté sur la figure 11. Parmi plusieurs types de lampes essayés, la double triode E 188 CC s'est révélée la moins microphonique. Elle est placée, ainsi que le câblage, à l'intérieur d'un châssis entièrement fermé en laiton de 3 mm ; ce châssis joue un rôle de blindage et sa masse élevée le rend peu sensible aux vibrations. De plus, le support de la lampe est fixé sur une plaque de caoutchouc mousse pour réduire encore les vibrations. Enfin les filaments sont chauffés en continu et la haute tension stabilisée présente une tension résiduelle de ronflement de 1 mV. Dans ces conditions, la résistance équivalente de bruit, mesurée par plusieurs méthodes [33], est égale à 1 200 Ω .

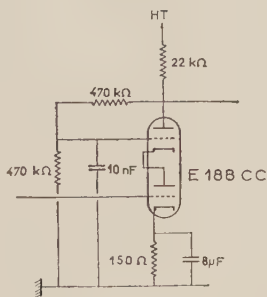


Fig. 11. — Preamplificateur cascode BF à faible bruit.

CHAPITRE III

Mesure du champ magnétique terrestre.

Nous examinerons ici comment la mesure de la fréquence f de l'oscillation maser étudiée au chapitre précédent fournit une mesure précise de l'intensité du champ magnétique terrestre. Trois causes d'erreurs

sont à envisager. D'une part le champ H_0 existant au niveau de la bobine B_1 n'est pas rigoureusement le champ terrestre H_t du fait de la proximité de l'électro-aimant de polarisation. D'autre part à cause de l'entraînement de fréquence, la fréquence f n'est pas rigoureusement la fréquence de Larmor des protons dans le champ H_0 . Enfin le bruit de fond entraîne une incertitude sur la mesure de la fréquence f qui, à vrai dire, s'avérera négligeable.

Perturbation causée par la présence de l'électro-aimant. — Le champ $\vec{H}_0$ sur l'échantillon est égal au champ terrestre $\vec{H}$, augmenté du champ de fuite $\vec{H}_f$ de l'électro-aimant et du champ induit $\vec{H}_i$ créé par le dipôle équivalent induit dans la masse de fer de l'aimant par le champ $\vec{H}$. Examinons l'influence de ces deux champs perturbateurs qui peuvent être considérés comme s'ajoutant indépendamment l'un de l'autre tant que le fer travaille dans une région linéaire, ce qui est approximativement le cas.

a) **Champ de fuite.** — Lors des premières expériences dans le champ terrestre, l'électro-aimant de polarisation était un Beaudouin du type 107, fournissant un champ H_p de l'ordre de 7 kGs. Pour cet appareil, nous avons trouvé que le champ de fuite à 2,3 m du centre de l'entrefer s'annulait pour deux valeurs en sens inverse du courant de polarisation I_p [5], correspondant à un champ H_p voisin de 6,8 kGs. Mais, lorsque I_p varie autour de ces valeurs remarquables, la variation de H_f est très rapide : l'utilisation de cette particularité nécessiterait donc l'emploi d'une alimentation bien régulée, complication expérimentale tout à fait inutile par ailleurs.

Fait plus grave, l'avantage de la suppression du champ de fuite serait payé par un inconvénient plus sérieux, celui d'une augmentation de l'entraînement de fréquence ; en effet, la valeur plus faible de H_p , et par suite de M_0 , nécessite une valeur plus grande de Q .

Avec le nouvel électro-aimant, le champ de fuite est beaucoup plus réduit. Un ordre de grandeur de sa valeur, évalué à l'aide d'une boussole d'inclinaison, a été indiqué au chapitre I. Une mesure plus précise peut être faite à l'aide du dispositif décrit au chapitre V, en pointant la raie très intense de l'eau, à une fréquence fixe.

b) **Influence de la masse de fer.** — Pour évaluer l'influence de la perturbation causée par la présence de la masse de fer, on peut l'assimiler à une sphère de diamètre 50 cm. Ce problème de l'influence d'un champ uniforme $\vec{H}_0$ sur une sphère de rayon a et de perméabilité μ placée dans un milieu de perméabilité μ_0 est classique. On le trouve traité par exem-

ple dans l'ouvrage de Durand [17]. Le champ $\vec{H}_i$ qui se superpose à $\vec{H}_0$ supposé parallèle à Oz (figure 12) a pour composantes :

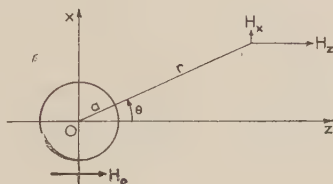
$$\Delta H_z = H_z - H_0 = b H_0 \frac{a^3}{r^3} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta)$$

$$H_x = 3b H_0 \frac{a^3}{r^3} \sin \theta \cos \theta$$

avec :

$$b = \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} \simeq 1$$

Fig. 12. — Perturbation d'un champ uniforme H_0 par une sphère de matériau ferromagnétique.



D'ores et déjà au laboratoire, l'oscillation maser a été obtenue sans réaction électronique, pour une distance $r = 3$ m, à partir d'une valeur $H_p = 10$ kGs du champ de polarisation. L'augmentation de la puissance de la pompe et le fait d'opérer dans un observatoire géomagnétique permettront certainement d'augmenter notablement la distance r de la bobine B_1 au centre de l'entrefer. Mais raisonnons sur cette valeur $r = 3$ m. Alors pour $\theta = 65^\circ$, valeur de l'inclinaison dans nos régions, on obtient :

$$H_x = 7 \cdot 10^{-4} H_0 \quad \text{et} \quad H_z = 2,7 \cdot 10^{-4} H_0.$$

Mais $\vec{H}_x$ est perpendiculaire à $\vec{H}_0$, la perturbation relative qu'elle apporte à H_0 n'est que de $2,5 \cdot 10^{-7}$. Seule intervient donc, pour les distances r utilisées, la variation $\frac{\Delta H_z}{H_0}$: variant comme $\left(\frac{a}{r}\right)^3$, elle ne vaut plus que $3,5 \cdot 10^{-5}$ pour $r = 6$ m et 10^{-5} pour $r = 9$ m, lorsque $\theta = 65^\circ$.

Remarquons d'ailleurs que $\frac{\Delta H_z}{H_0}$ s'annule pour $\text{tg } \theta = \sqrt{2}$, soit $\theta \approx 55^\circ$.

On peut exploiter cette situation en inclinant de 10° environ sur l'horizontale, dans nos régions, la droite joignant le centre de l'électroaimant à la bobine B_1 . Pour une variation de θ , d'amplitude 3° autour de cette valeur remarquable, $\frac{\Delta H_z}{H_0}$ reste alors inférieur à 10^{-5} pour $r = 6$ m et à $3 \cdot 10^{-6}$ pour $r = 9$ m.

Entraînement de fréquence. — Avec les notations du chapitre II, l'entraînement de fréquence relatif pour le maser à un seul circuit oscillant sur lequel ont porté ces premières expériences est :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 Q_1 / (Q_1 + Q_n).$$

Au laboratoire dans les conditions de la photographie 2, c'est-à-dire $Q_1 = 26$ et $T_2^* = 0,3$ sec, soit $Q_n = 2 \cdot 10^3$, le rapport Q_n/Q_1 vaut déjà 75 et par suite, $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} \approx \frac{1}{75}$. En un lieu où l'homogénéité est plus grande, T_2^* et Q_n sont multipliés par un facteur β , mais Q_1 peut être réduit dans le même rapport pour que la condition d'accrochage soit satisfaite avec la même valeur du quotient Q_1/Q_a ; donc l'entraînement de fréquence est divisé par β^2 . En opérant dans un observatoire géomagnétique, avec de l'eau contenant de l'oxygène dissous dont le T_2 vrai est de l'ordre de 2 sec, le rapport $\varepsilon/\varepsilon_1$ devient ainsi égal à $3 \cdot 10^{-4}$.

L'addition à l'eau d'un réducteur puissant tel que l'hydrazine permettrait sans doute de diminuer encore ce rapport puisque le T_2 vrai de l'eau pure est de l'ordre de 3 sec : 2,65 à 3,4 selon les auteurs [27]. En considérant la valeur $\varepsilon/\varepsilon_1 = 3 \cdot 10^{-4}$, on peut donc suivre des variations du champ terrestre qui ne dépassent pas habituellement la valeur 1 p. 100, avec une précision de $3 \cdot 10^{-6}$.

Cette précision importante tient essentiellement au fait que l'oscillation peut être obtenue avec une valeur faible du coefficient de surtension du circuit.

Influence du bruit de fond. — La réaction électronique positive augmentant artificiellement la surtension du circuit, qui était nécessaire pour obtenir l'oscillation dans la version primitive, introduit du bruit. L'étude théorique et expérimentale de la question due à J.-P. Renard [33] aboutit à la conclusion que, dès que la multiplication est importante, le multiplicateur utilisé fournit une puissance de bruit égale sensiblement à deux fois la valeur théorique, c'est-à-dire la valeur correspondant à une multiplication parfaite, sans apport de bruit. Ce dernier cas est caractérisé par l'expression $V^2 = mkT/C$ pour le carré moyen de la tension totale de bruit, C désignant la capacité d'accord et m le facteur de multiplication. La suppression du multiplicateur de surtension, rendue possible par la rotation du liquide dans l'ampoule, a donc une influence favorable sur le bruit de fond du système.

Lorsque la réaction électronique est supprimée, le bruit à l'entrée provient du circuit oscillant : le carré moyen de la tension totale de bruit est alors $\bar{V}^2 = kT/C$. Avec la capacité utilisée, on arrive à la valeur $V^2 = 0,13$ (μV)², valeur confirmée par l'expérience lorsque la bobine est placée dans un double blindage, l'un en cuivre de 4 mm d'épaisseur, l'autre en laiton de 3 mm. Avec la tension de signal de la photographie 2 soit 0,23 mV, obtenue avec un coefficient de surtension de 26, le rapport signal sur bruit serait alors de 630. Remarquons toutefois que la photographie a été prise avec une bobine non blindée et dans le laboratoire où les tensions parasites sont beaucoup plus importantes que la tension de bruit. Avec un coefficient de surtension de 34, Renard a obtenu,

toujours au laboratoire, l'oscillation maser sans réaction électronique avec une tension aux bornes de la bobine égale à 1,55 mV : le rapport signal sur bruit est alors de 4 300, mais en contrepartie l'entraînement de fréquence est multiplié par 1,3 par rapport au cas précédent.

On voit ainsi que le rapport signal sur bruit peut être rendu excellent de sorte que le bruit n'intervienne pas pour limiter la précision des mesures de champ terrestre, sans que pour autant l'entraînement de fréquence soit sensiblement augmenté.

Comparaison avec d'autres méthodes utilisant la R. M. N. — On peut classer les mesures de champ terrestre par R. M. N. en deux familles : d'une part celles dans lesquelles la grandeur mesurée fournit, sans nécessiter de correction, la valeur du champ, mais où la précision est limitée par le rapport signal sur bruit, d'autre part celles qui donnent un signal beaucoup plus important, mais demandent une correction pour atteindre à la valeur exacte du champ.

Parmi les premières citons la très belle expérience réalisée à Genève par Hochstrasser et la méthode de Packard et Varian. Dans l'expérience de Hochstrasser [27], le signal de résonance est observé sans aucune augmentation artificielle de l'aimantation nucléaire, ce qui nécessite d'opérer sur un volume important, soit 8 litres, en utilisant des tensions très faibles, inférieures au microvolt. L'emploi d'un volume aussi important ne présente de l'intérêt que dans un champ extrêmement homogène, tel que le champ terrestre non perturbé par la proximité d'habitations. En fait, les expériences ont été effectuées dans un chalet en bois, situé près de la frontière franco-suisse, dans une région où les lignes électriques sont rares et par suite les parasites peu importants, ce qui permet d'opérer sur des tensions aussi faibles. On arrive ainsi à une incertitude sur la valeur du champ terrestre égale à $\pm 0,8 \mu\text{Gs}$, soit une précision de $2 \cdot 10^{-6}$, mais ce résultat n'a pu être obtenu que grâce à des conditions expérimentales qui demeurent exceptionnelles. Signalons d'ailleurs que le but principal de l'auteur n'était pas la mesure du champ terrestre, mais l'étude de la forme réelle des raies lorsque cette forme n'est pas altérée par l'inhomogénéité du champ directeur.

Dans l'expérience de Packard et Varian que nous avons nous-même réalisée [23], le moment magnétique M_0 est, au début de la précession, environ 200 fois plus grand que dans l'expérience précédente. Mais du fait de la décroissance de la tension induite avec la constante de temps T_2^* , le rapport signal sur bruit diminue au cours de la précession. Le calcul montre que l'erreur relative commise sur la fréquence et provoquée par le bruit de fond est minimum lorsque la durée de la mesure est égale à T_2^* ; on arrive ainsi facilement à une précision de 10^{-5} . Remarquons toutefois que, comme dans le cas précédent, l'échantillon doit être placé dans un champ bien homogène, c'est-à-dire à l'extérieur

de bâtiments de construction classique, afin que le T_2^* soit assez long pour que le signal de précession libre ait une durée de plusieurs secondes. A côté de l'inconvénient de nécessiter un champ très homogène et de présenter un fonctionnement discontinu, la méthode de Packard et Varian possède le gros avantage de fournir un signal dont la fréquence est rigoureusement égale à la fréquence de Larmor des protons. Cette dernière circonstance permet une mesure absolue du champ ou, du moins, une mesure ne dépendant que de la valeur du rapport gyromagnétique du proton.

Le second groupe de magnétomètres à R. M. N. est constitué par les masers qui ont l'avantage de donner un signal intense et permanent, ce qui rend négligeable l'erreur sur la fréquence due au bruit de fond, mais l'inconvénient de ne fonctionner qu'à partir d'un certain seuil d'oscillation et de présenter le phénomène d'entraînement de fréquence, d'autant plus important que la surtension du circuit nécessaire à l'accrochage est plus grande. L'importance du signal du maser à courant liquide le rend peu sensible aux parasites : c'est ainsi que la photographie 2 a été prise au Laboratoire de Fontenay en pleine semaine de travail alors que les enregistrements de la figure 17, relatifs à la seconde partie de notre étude, n'ont pu être obtenus qu'en dehors des heures d'activité de l'ensemble du Laboratoire. Cette circonstance nous a d'ailleurs amené à poursuivre les expériences de cette seconde partie, non plus à Fontenay, mais à la Faculté des Sciences d'Orsay. Dans le maser d'Abraham [1] [38], l'augmentation de M_0 , obtenue par polarisation dynamique, est de l'ordre de 1 000, tandis que la prépolarisation étudiée ici multiplie M_0 par un facteur 20 000 lorsque le rendement du procédé est égal à $1/2$. Corrélativement, l'entraînement de fréquence est donc environ 20 fois plus faible dans le second cas. Par contre, le premier appareil présente le très grand avantage de ne pas comporter d'électro-aimant qui vient perturber le champ à mesurer. La présence de cet électro-aimant nécessiterait une mesure très soignée du champ de fuite à grande distance pour connaître la valeur exacte du champ à l'aide du maser à courant liquide. En revanche, si on consent à ne faire que des mesures relatives, on peut réduire à environ deux mètres la distance de la bobine réceptrice B_1 au dispositif de polarisation à condition que cette distance demeure bien constante. Les essais faits au laboratoire dans ces conditions montrent que l'oscillation peut être obtenue sans réaction avec un champ de polarisation de 10 kGs, champ qui peut être fourni par un aimant permanent. Dans ce cas, en dehors de la partie radioélectrique dont la consommation est faible, la seule puissance électrique notable est alors celle qui correspond au fonctionnement de la pompe, et l'appareil peut être transportable.

En conclusion, les caractères du dispositif que nous avons étudié, à savoir entraînement de fréquence faible, mais champ perturbé par la

présence de l'électro-aimant ou de l'aimant permanent, en font un appareil de mesure relatif, utilisable pour suivre de façon continue les variations du champ terrestre, dans le temps ou dans l'espace.

CHAPITRE IV

Spectre de l'ion hypophosphoreux en champ très faible.

Nous avons étudié expérimentalement, sur une solution d'hypophosphite de sodium, le spectre de l'ion hypophosphoreux PO_2H_2^- dont la structure a été déterminée aux rayons X dans le cas du sel d'ammonium [40]. Cet ion a la forme d'un tétraèdre dont l'atome de phosphore occupe le centre avec deux atomes d'oxygène distants du centre de 1,51 Å dans des directions faisant entre elles un angle de 120° et deux atomes d'hydrogène distants du centre d'environ 1,5 Å avec un angle de valence de 92° . Cet édifice est du type AB_2 suivant les notations de Pople [30] puisque le spin de l'oxygène est nul.

Avant de décrire le dispositif expérimental et d'indiquer les résultats obtenus, nous exposerons d'abord le calcul des niveaux d'énergie d'un tel système placé dans un champ magnétique constant H_0 , puis celui des probabilités de transition entre ces niveaux sous l'action d'un champ radiofréquence assez faible pour pouvoir être considéré comme une perturbation. Ce calcul nécessite en premier lieu l'écriture de l'hamiltonien du système.

Expression de l'hamiltonien $\mathcal{H}$. — Il est de la forme $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ où $\mathcal{H}_1$ est un terme Zeeman et $\mathcal{H}_2$ un terme de couplage dû à l'existence d'une interaction indirecte entre, d'une part, le noyau A et chacun des noyaux B et, d'autre part, les deux noyaux B.

a) Terme Zeeman. — Pour le noyau A de spin $\vec{I}$ et de rapport gyro-magnétique γ placé dans le champ $\vec{H}_0$, l'énergie est :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_0,$$

soit mesurée en fréquence :

$$\nu = \frac{W}{h} = -\frac{\gamma \vec{I} \cdot \vec{H}_0}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} I_z H_0$$

si $\vec{H}_0$ est dirigé suivant l'axe $Oz < 0$.

Opérant de même pour les deux noyaux B de rapport gyromagnétique γ' et de spins respectifs $\vec{I}'$ et $\vec{I}''$, $\mathcal{H}_1$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_1 = \frac{H_0}{2\pi} [\gamma I_z + \gamma'(I'_z + I''_z)] = \nu_A I_z + \nu_B(I'_z + I''_z)$$

où ν_A et ν_B , proportionnels à H_0 , sont les fréquences de résonance de A et B lorsqu'on les place séparément dans le champ H_0 .

b) Terme de couplage. — Le couplage du noyau A avec chacun des noyaux B, placés par rapport à A dans des positions équivalentes, est, selon Gutowsky [20], caractérisé par des termes de la forme $J\vec{I}.\vec{I}'$ et $J\vec{I}.\vec{I}''$, et celui des deux noyaux B entre eux par $J_1\vec{I}'.\vec{I}''$. Par suite :

$$\mathcal{H}_2 = J(\vec{I}.\vec{I}' + \vec{I}.\vec{I}'') + J_1\vec{I}'.\vec{I}''.$$

Il est commode de développer $\vec{I}.\vec{I}'$ et les termes analogues. Par exemple :

$$\vec{I}.\vec{I}' = I_z.I'_z + \frac{1}{2}(I_+I'_- + I_-I'_+) \quad \text{avec} \quad I_{\pm} = I_x \pm iI_y.$$

Recherche des valeurs propres de $\mathcal{H}$. — Ces valeurs propres fourniront les niveaux d'énergie du système. Pour les calculer nous devons d'abord faire le choix d'une représentation et évaluer les éléments de matrice de l'hamiltonien dans cette représentation.

a) Choix de la représentation. — Soit $\vec{F} = \vec{I} + \vec{I}' + \vec{I}''$; remarquons d'abord que $F_z = I_z + I'_z + I''_z$ commute évidemment avec $\mathcal{H}_1$; un calcul direct montre d'autre part qu'il commute également avec $\vec{I}.\vec{I}'$ et les deux termes de même forme. Puisque F_z commute avec l'hamiltonien et ne dépend pas explicitement du temps, sa grandeur est conservée et, pour des noyaux de spin 1/2 comme c'est le cas pour le phosphore et l'hydrogène, ses valeurs propres possibles sont $m_F = \pm 3/2$ et $m_F = \pm 1/2$.

Pour décrire les états du système, nous prendrons donc comme fonctions d'onde les fonctions propres de F_z . Ces fonctions sont les produits des fonctions d'onde des trois noyaux considérés dans un ordre déterminé : ceux dont les spins sont $\vec{I}$, $\vec{I}'$ et $\vec{I}''$. Si nous désignons par α la fonction d'onde normalisée d'un noyau pour lequel $I_z = +1/2$ et β celle pour lequel $I_z = -1/2$, la fonction d'onde est $\psi = \alpha\alpha\alpha$ pour $m_F = 3/2$ et $\varphi = \beta\beta\beta$ pour $m_F = -3/2$. Mais pour $m_F = \pm 1/2$, il y a dégénérescence d'ordre 3; pour $m_F = 1/2$ par exemple, il y a trois fonctions propres possibles pour F_z , correspondant aux différentes combinaisons des projections m des spins $\vec{I}$ sur Oz. Ces éventualités sont résumées dans le tableau suivant :

$I_z = m$	$I'_z = m'$	$I''_z = m''$	Fonction d'onde
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\psi_1 = \beta\alpha\alpha$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\psi_2 = \alpha\beta\alpha$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\psi_3 = \alpha\alpha\beta$

b) Éléments de matrice de l'hamiltonien. — Dans la représentation adoptée, I_z , I'_z et I''_z sont diagonaux et les éléments de matrice correspondants valent $\pm 1/2$.

La partie $\mathcal{H}_1 + J(I_z I'_z + I_z I''_z) + J_1(I'_z I''_z)$ de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ n'a donc que des termes diagonaux. Reste à considérer ceux de $I_+ I'_-$ et $I_- I'_+$: les matrices auxquelles ils appartiennent sont des matrices d'ordre 4 obtenues par produit tensoriel de matrices d'ordre 2, du type :

$$I_+ = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad I_- = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Pour ces matrices d'ordre 4 tous les éléments sont nuls, sauf celui de la deuxième ligne et troisième colonne pour $I_+ I'_-$, et de la troisième ligne et deuxième colonne pour $I_- I'_+$ qui valent chacun 1. Le premier de ces termes correspond à une transition de l'état $m = -1/2$, $m' = 1/2$ à l'état $m = 1/2$, $m' = -1/2$, le second au passage de $m = 1/2$, $m' = -1/2$ à $m = -1/2$, $m' = 1/2$. On arrive à des résultats analogues pour les termes provenant de $\vec{I} \cdot \vec{I}''$ et $\vec{I}' \cdot \vec{I}''$.

c) Calcul des niveaux d'énergie. — Les fonctions propres de l'hamiltonien et les valeurs propres de l'énergie seront déterminées par l'équation $\mathcal{H}\psi = E\psi$, équation que nous résoudrons à l'intérieur de chaque multiplicité m_F .

$$m_F = 3/2.$$

Ce cas correspond à $m = m' = m'' = 1/2$, état décrit par la fonction d'onde $\psi = \alpha\alpha\alpha$. Les seuls éléments de matrice à considérer sont ceux qui correspondent à $\Delta m = \Delta m' = \Delta m'' = 0$. L'hamiltonien se trouve donc dès l'abord écrit sous forme diagonale et la valeur de l'énergie est :

$$E = \frac{\nu_A}{2} + \nu_B + \frac{J}{2} + \frac{J_1}{4}.$$

Elle est fonction linéaire de H_0 par l'intermédiaire de ν_A et ν_B .

$$m_F = -3/2.$$

On trouve de même en changeant les signes de m , m' et m'' , l'expression de l'énergie :

$$E' = -\frac{v_A}{2} - v_B + \frac{J}{2} + \frac{J_1}{4}.$$

$$m_F = 1/2.$$

Dans la représentation choisie, une fonction d'onde quelconque se développe suivant les trois fonctions propres de F_z : $\psi_1 = \beta\alpha\alpha$, $\psi_2 = \alpha\beta\alpha$, $\psi_3 = \alpha\alpha\beta$, en particulier les trois fonctions $\mathcal{H}\psi_n = \sum_m a_m \psi_m$, avec m et $n = 1, 2, 3$. Multipliant à gauche les deux membres de ces équations par ψ_m^* et intégrant sur tout l'espace de configuration, on obtient: $a_m = \langle m | \mathcal{H} | n \rangle$, c'est-à-dire les éléments de matrice de $\mathcal{H}$, qui se déduisent de ceux indiqués plus haut. Nous arrivons au système :

$$(I) \quad \begin{cases} \mathcal{H}\psi_1 = \left[v_B - \frac{v_A}{2} + \frac{(-J - J + J_1)}{4} \right] \psi_1 + \frac{J}{2} \psi_2 + \frac{J}{2} \psi_3 & (1) \\ \mathcal{H}\psi_2 = \frac{J}{2} \psi_1 + \left(\frac{v_A - v_B + v_B}{2} + \frac{-J + J - J_1}{4} \right) \psi_2 + \frac{J_1}{2} \psi_3 & (2) \\ \mathcal{H}\psi_3 = \frac{J}{2} \psi_1 + \frac{J_1}{2} \psi_2 + \left(\frac{v_A + v_B - v_B}{2} + \frac{J - J - J_1}{4} \right) \psi_3. & (3) \end{cases}$$

Si on retranche (2) de (3) nous obtenons :

$$\mathcal{H}(\psi_3 - \psi_2) = \left(\frac{v_A}{2} - \frac{3J_1}{4} \right) (\psi_3 - \psi_2) \quad (3')$$

équation qui montre que $\psi_3 - \psi_2$ est une fonction propre de $\mathcal{H}$ à laquelle correspond l'énergie :

$$E = \frac{v_A}{2} - \frac{3J_1}{4}.$$

Cependant pour conserver une fonction d'onde normalisée on prendra comme fonction propre de $\mathcal{H}$, $\psi'_3 = \frac{\psi_3 - \psi_2}{\sqrt{2}} = \frac{\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)}{\sqrt{2}}$ qui est une fonction antisymétrique. On utilisera d'autre part la fonction symétrique $\psi'_2 = \frac{\psi_3 + \psi_2}{\sqrt{2}} = \frac{\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)}{\sqrt{2}}$. Avec ces nouvelles fonctions ψ_1 , ψ'_2 , ψ'_3 , le système (I) devient le système (I') :

$$(I') \quad \begin{cases} \mathcal{H}\psi_1 = \left(v_B - \frac{v_A}{2} - \frac{J}{2} + \frac{J_1}{4} \right) \psi_1 + \frac{J}{\sqrt{2}} \psi_2 & (1') \\ \mathcal{H}\psi'_2 = \frac{J}{\sqrt{2}} \psi_1 + \left(\frac{v_A}{2} + \frac{J_1}{4} \right) \psi'_2 & (2') \\ \mathcal{H}\psi'_3 = \left(\frac{v_A}{2} - \frac{3J_1}{4} \right) \psi'_3. & (3') \end{cases}$$

L'équation $\mathcal{H}\psi = E\psi$, compte tenu de (1') et (2'), conduit alors à l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} \nu_B - \frac{\nu_A}{2} - \frac{J}{2} + \frac{J_1}{4} - E & \frac{J}{\sqrt{2}} \\ \frac{J}{\sqrt{2}} & \frac{\nu_A}{2} + \frac{J_1}{4} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

qui fournit les deux autres niveaux d'énergie de la multiplicité $m_F = 1/2$ correspondant à des fonctions d'onde symétriques. Ces deux valeurs de l'énergie sont :

$$E = \frac{\nu_B}{2} + \frac{J_1 - J}{4} \pm D$$

avec $D = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 - J\Delta + \frac{9J^2}{4}}$, expression dans laquelle $\Delta = \nu_B - \nu_A$ est le « déplacement chimique » au sens généralisé du terme, relatif aux deux noyaux A et B : ce déplacement est proportionnel au champ H_0 .

Il subsiste une décomposition en champ nul dont les énergies sont respectivement :

$$(E_1)_0 = \frac{J_1}{4} + \frac{J}{2} \quad \text{et} \quad (E_2)_0 = \frac{J_1}{4} - J.$$

Pour tracer ces niveaux d'énergie en fonction du champ, il est commode selon une suggestion de J. Hervé [26] d'effectuer un changement d'axes défini par :

$$\nu_B - \frac{\nu_A}{2} - E = -X \quad \text{et} \quad \frac{\nu_A}{2} - E = -Y.$$

Avec ces notations, l'équation (4) devient :

$$\begin{vmatrix} -\frac{J}{2} + \frac{J_1}{4} - X & \frac{J}{\sqrt{2}} \\ \frac{J}{\sqrt{2}} & \frac{J_1}{4} - Y \end{vmatrix} = 0$$

soit encore :

$$\left(X + \frac{J}{2} - \frac{J_1}{4}\right)\left(Y - \frac{J_1}{4}\right) = \frac{J^2}{2}.$$

C'est l'équation d'une hyperbole d'asymptotes :

$$X = -\frac{J}{2} + \frac{J_1}{4}, \text{ soit : } E = \nu_B - \frac{\nu_A}{2} - \frac{J}{2} + \frac{J_1}{4}$$

$$\text{et} \quad Y = \frac{J_1}{4}, \text{ soit : } E = \frac{\nu_A}{2} + \frac{J_1}{4}.$$

$$m_F = -1/2.$$

Les fonctions propres de F_z sont ici $\varphi_1 = \alpha\beta\beta$, $\varphi_2 = \beta\alpha\beta$, $\varphi_3 = \beta\beta\alpha$. Le calcul est tout à fait analogue au cas où $m_F = +1/2$: il suffit dans

le système (I) de changer les signes devant ν_A et ν_B . On aboutit ainsi à un niveau d'énergie fonction linéaire de H_0 :

$$E = -\frac{\nu_A}{2} - \frac{3J_1}{4}$$

correspondant à la fonction d'onde antisymétrique $\phi'_3 = \frac{\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)}{\sqrt{2}}$ et à

deux autres niveaux $E = -\frac{\nu_B}{2} + \frac{J_1 - J}{4} \pm D'$, avec :

$$D' = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + J\Delta + \frac{9J^2}{4}}$$

représentés par des branches d'hyperbole d'asymptotes :

$$E = -\left(\nu_B - \frac{\nu_A}{2}\right) - \frac{J}{2} + \frac{J_1}{4} \quad \text{et} \quad E = -\frac{\nu_A}{2} + \frac{J_1}{4}.$$

La figure 13 montre, en fonction de H_0 , les huit niveaux d'énergie ainsi obtenus. Les échelles sur les axes se rapportent au cas expérimentalement étudié où A et B sont respectivement le phosphore et l'hydro-

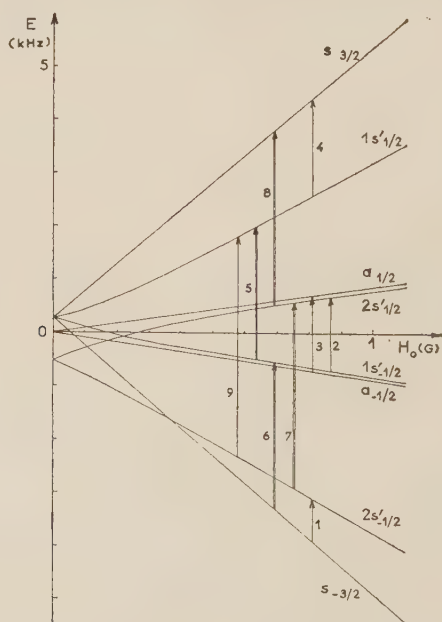


Fig. 13. — Niveaux d'énergie de l'ion hypophosphoreux entre 0 et 1 gauss. Les flèches représentent les transitions permises (1 à 4 : « raies du phosphore », 5 à 8 : « raies de l'hydrogène », 9 : raie de combinaison).

gène ; la constante J est égale à 515 Hz, valeur trouvée pour l'ion PO_2H_2^- et la constante J_1 , non mesurable expérimentalement, mais de toute façon très inférieure à J , a été prise égale à zéro.

Pour repérer ces niveaux, nous reprendrons les notations de Pople [30] : une lettre, s ou a , suivant que la fonction d'onde correspondante est symétrique ou antisymétrique, portant en indice à droite la valeur de m_F . Nous affecterons de plus ceux dont l'énergie est fonction hyperbolique de H_0 , d'un indice prime et d'un chiffre permettant de distinguer les deux tels niveaux de chaque multiplicité $m_F = \pm 1/2$.

Calcul des probabilités de transition. — Ce calcul nécessite la connaissance des fonctions propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$, correspondant à toutes les valeurs propres identifiées au paragraphe précédent.

a) Fonctions propres de $\mathcal{H}$. — Possédant déjà les fonctions propres relatives aux quatre niveaux d'énergie qui sont fonctions linéaires de H_0 , nous n'envisagerons maintenant que les quatre autres niveaux.

Niveaux $s'_{1/2}$.

Les fonctions d'onde de ces deux niveaux sont de la forme :

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2.$$

Pour le niveau $1s'_{1/2}$ d'énergie $E = \frac{v_B}{2} + \frac{J_1 - J}{4} + D$ nous choisirons $a_1 = \sin \theta$ et $a_2 = \cos \theta$ de manière à obtenir une fonction ψ normalisée.

L'équation $\mathcal{H}\psi = E\psi$ s'écrit alors $\sum_m a_m \mathcal{H}\psi_m = E \sum_m a_m \psi_m$. Multipliant à gauche par ψ_n^* et intégrant comme plus haut, il vient :

$$\sum_m a_m \langle n | \mathcal{H} | m \rangle = E a_n,$$

soit dans notre cas :

$$\left(\frac{\Delta}{2} - \frac{J}{4} - D\right) \sin \theta + \frac{J}{\sqrt{2}} \cos \theta = 0 \quad (5)$$

$$\frac{J}{\sqrt{2}} \sin \theta + \left(-\frac{\Delta}{2} + \frac{J}{4} - D\right) \cos \theta = 0. \quad (6)$$

La compatibilité de ces deux équations redonne l'expression de D ; l'une d'entre elles, par exemple (5), définit l'angle θ :

$$\frac{D + \frac{J}{4} - \frac{\Delta}{2}}{J/\sqrt{2}} = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} = \frac{D(1 + \cos 2\theta)}{D \sin 2\theta}$$

en posant $D \cos 2\theta = \frac{J}{4} - \frac{\Delta}{2}$ et $D \sin 2\theta = \frac{J}{\sqrt{2}}$, ce qui est possible d'après l'expression de D . Dans toutes nos mesures, on a $\Delta > J/2$ et l'angle θ ainsi défini est compris entre $\pi/4$ et $\pi/2$.

Pour le niveau $2s'_{1/2}$ d'énergie $E = \frac{v_B}{2} + \frac{J_1 - J}{4} - D$ les coefficients a_1 et a_2 s'obtiennent par une équation analogue à (5), soit :

$$-\frac{a_1}{a_2} = \frac{J/\sqrt{2}}{D + \frac{\Delta}{2} - \frac{J}{4}} = \frac{D - \left(\frac{\Delta}{2} - \frac{J}{4}\right)}{J/\sqrt{2}} = \frac{\cos \theta}{\sin \theta}.$$

La fonction d'onde de ce niveau peut donc s'écrire :

$$\psi' = \psi_1 \cos \theta - \psi_2 \sin \theta.$$

Niveaux $s'_{-1/2}$.

Posant pour le niveau $1s'_{-1/2}$ d'énergie $E = -\frac{v_B}{2} + \frac{J_1 - J}{4} + D'$ la fonction d'onde de la forme $\varphi = \varphi_1 \cos \theta' + \varphi_2 \sin \theta'$, on trouve, comme précédemment, que l'angle θ' est défini par les deux relations :

$$D' \cos 2\theta' = -\left(\frac{\Delta}{2} + \frac{J}{4}\right) \quad \text{et} \quad D' \sin 2\theta' = \frac{J}{\sqrt{2}}.$$

Il est toujours compris entre $\pi/4$ et $\pi/2$. La fonction d'onde du niveau $2s'_{-1/2}$ est alors $\varphi' = -\varphi_1 \sin \theta' + \varphi_2 \cos \theta'$.

b) Probabilité de transition. — Les transitions entre les niveaux précédents sont induites par un champ radiofréquence $H_x = 2H_1 \cos 2\pi\nu t$, avec $H_1 \ll H_0$. L'hamiltonien correspondant, perturbateur de $\mathcal{H}$, s'écrit, si on évalue l'énergie en fréquence comme pour $\mathcal{H}$ lui-même :

$$\mathcal{H}' = \frac{2}{\hbar} M_x H_1 \cos 2\pi\nu t \quad \text{où} \quad M_x = \hbar [\gamma I_x + \gamma' (I'_x + I''_x)] = \hbar \Sigma \gamma I_x.$$

La théorie des perturbations montre que la probabilité W_{ab} , par unité de temps, d'une transition d'un état décrit par la fonction d'onde a à un état décrit par la fonction d'onde b , est proportionnelle à :

$$| \langle b | \Sigma \gamma I_x | a \rangle |^2 g(\nu)$$

où $g(\nu)$ est un facteur de forme rendant compte de la largeur de la raie, ici γ ne peut être sorti de l'élément de matrice comme en champ fort, car nous avons affaire à des noyaux d'espèces chimiques différentes.

L'opérateur I_x n'ayant d'éléments de matrice non nuls que pour $\Delta m = \pm 1$, la règle de sélection est ici $\Delta m_F = \pm 1$; comme de plus une transition d'un état symétrique à un état antisymétrique ou inversement a une probabilité nulle, le spectre comporte, *a priori*, neuf transitions permises. Calculons pour l'une d'entre elles, par exemple celle du niveau $1s'_{-1/2}$ au niveau $1s'_{1/2}$, l'élément de matrice de $M_x/\hbar$, soit :

$$< \frac{\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)}{\sqrt{2}} \cos \theta + \beta\alpha\alpha \sin \theta | \gamma I_x + \gamma'(I'_x + I''_x) | \frac{\beta(\alpha\beta + \beta\alpha)}{\sqrt{2}} \sin \theta' + \alpha\beta\beta \cos \theta' >.$$

L'opérateur I_x fournit le terme $(\gamma/2) \cos \theta \sin \theta'$; les opérateurs I'_x et I''_x fournissent tous deux le même terme égal à $(\gamma'/2\sqrt{2}) (\sin \theta \sin \theta' + \cos \theta \cos \theta')$. La probabilité de la transition considérée est donc proportionnelle à :

$$\frac{\gamma^2}{4} \left[\cos \theta \sin \theta' + \frac{\gamma'\sqrt{2}}{\gamma} \cos (\theta' - \theta) \right]^2 g(\nu).$$

Le tableau I indique les fréquences des neuf raies permises, avec les probabilités de transition correspondantes ou, plus précisément, des expressions proportionnelles au quotient de cette probabilité par le facteur de forme. Pour ces dernières, on a divisé le carré de l'élément de matrice par $\gamma^2/4$ et posé $\gamma'\sqrt{2}/\gamma = C$.

L'examen de ce tableau amène deux remarques. D'une part la constante J_1 n'apparaît pas dans les fréquences des raies conformément à un résultat général de Gutowsky [20] selon lequel le couplage entre deux noyaux identiques ne peut être mis en évidence expérimentalement. D'autre part, la probabilité de transition à fréquence zéro est nulle pour les raies 1 et 2.

Évolution du spectre en fonction du champ directeur. —

a) Énergie mise en jeu dans la transition. — Cette énergie $h\nu$ fixe la fréquence ν du champ radiofréquence nécessaire pour induire la transition lorsque le champ directeur a la valeur H_0 . Ces relations entre ν et H_0 , déjà indiquées dans le tableau I, sont représentées de manière plus suggestive par la figure 14, qui fournit les fréquences des neuf raies permises en fonction du champ directeur variant entre 0 et 1 Gs, domaine où ont été effectuées les expériences.

Les raies 1, 2, 3, 4 sont les raies qui, en champ fort, doivent être attribuées à l'élément A, ici le phosphore; nous dirons, pour abréger, les « raies du phosphore ». On remarque que la raie 3 coïncide avec la raie du noyau de phosphore ne subissant aucune interaction indirecte.

Les raies 5, 6, 7 et 8 sont, suivant la même expression condensée, les « raies de l'hydrogène ». Aucune d'entre elles ne coïncide avec la raie

des protons non soumis à une interaction indirecte tels que ceux de l'eau par exemple. Cette raie est figurée par le trait interrompu.

Enfin la raie 9 est une raie de combinaison dont la probabilité de transition est nulle en champ fort.

TABLEAU I. — Spectre d'un édifice du type AB_2 .

Raie	Transition	Fréquence		Probabilité de transition
		en champ faible ($\Delta \simeq J$)	en champ fort ($\Delta \gg J$)	
1	$s_{-3/2} \rightarrow 2s'_{-1/2}$	$\left(\frac{\nu_B + \nu_A}{2}\right) - \frac{3J}{4} - D'$	$\nu_A - J$	$[-\sin \theta' + C \cos \theta']^2$
2	$1s'_{-1/2} \rightarrow 2s'_{1/2}$	$\nu_B - D - D'$	ν_A	$[-\sin \theta \sin \theta' + C \sin (\theta' - \theta)]^2$
3	$a_{-1/2} \rightarrow a_{1/2}$	ν_A	ν_A	1
4	$1s'_{1/2} \rightarrow s_{3/2}$	$\left(\frac{\nu_B + \nu_A}{2}\right) + \frac{3J}{4} - D$	$\nu_A + J$	$[\sin \theta + C \cos \theta]^2$
5	$1s'_{-1/2} \rightarrow 1s'_{1/2}$	$\nu_B + D - D'$	$\nu_B - \frac{J}{2}$	$[\cos \theta \sin \theta' + C \cos (\theta' - \theta)]^2$
6	$s_{-3/2} \rightarrow 1s'_{-1/2}$	$\left(\frac{\nu_B + \nu_A}{2}\right) - \frac{3J}{4} + D'$	$\nu_B - \frac{J}{2}$	$[\cos \theta' + C \sin \theta']^2$
7	$2s'_{-1/2} \rightarrow 2s'_{1/2}$	$\nu_B - D + D'$	$\nu_B + \frac{J}{2}$	$[-\sin \theta \cos \theta' + C \cos (\theta' - \theta)]^2$
8	$2s'_{1/2} \rightarrow s_{3/2}$	$\left(\frac{\nu_B + \nu_A}{2}\right) + \frac{3J}{4} + D$	$\nu_B + \frac{J}{2}$	$[\cos \theta - C \sin \theta]^2$
9	$2s'_{-1/2} \rightarrow 1s'_{1/2}$	$\nu_B + D + D'$	$2\nu_B - \nu_A$	$[\cos \theta \cos \theta' - C \sin (\theta' - \theta)]^2$

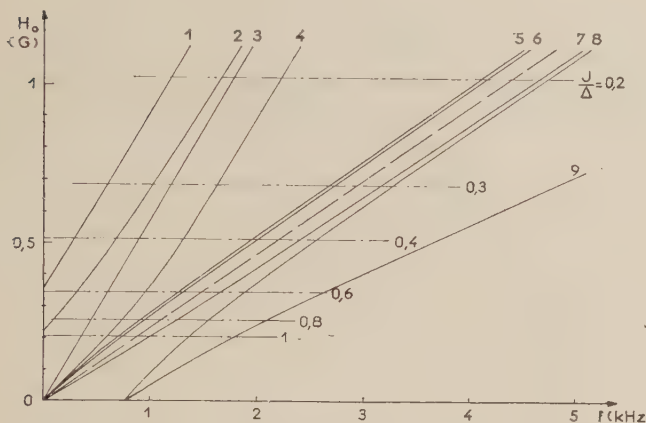


Fig. 14. — Spectre de l'ion hypophosphoreux : fréquence des raies en fonction du champ directeur. En trait discontinu : raie de l'eau de la solution.

b) Intensité des raies. — L'intensité des raies est proportionnelle d'une part à l'énergie mise en jeu lors d'une transition, d'autre part à la probabilité de transition dans le champ faible H_0 où la résonance est observée et enfin à la différence de population des deux niveaux entre lesquels s'opère la transition, écart de population obtenu dans nos expériences par la polarisation partielle dans le champ H_p de 20 kGs. Examinons ce dernier point.

Pour un système en équilibre thermique avec un thermostat à la température T , la population d'un niveau d'énergie E_n est proportionnelle à $\exp(-E_n/kT)$. Evaluons une limite supérieure de E_n/kT en prenant pour E_n l'énergie du niveau le plus élevé, soit le niveau $s_{3/2}$, dans le champ $H_p = 20$ kGs. Alors $E_n \approx h(\nu_B + \frac{\nu_A}{2})$ avec $\nu_B \approx 85$ MHz et $\frac{\nu_A}{2} \approx 17$ MHz. Pour $T = 300^\circ \text{K}$, E_n/kT est de l'ordre de 10^{-5} : on peut donc limiter le développement de l'exponentielle aux deux premiers termes. Par suite, la différence des populations de deux niveaux d'énergie E_n et E_m est proportionnelle à $E_n - E_m$ soit encore à la fréquence de la transition entre ces deux niveaux, dans le champ fort où ces inégalités de population sont créées. Or, en champ intense, les spectres de l'hydrogène et du phosphore couvrent des domaines de fréquence qui sont respectivement de l'ordre de J et $2J$, soit environ $1/2$ et 1 kHz, alors que les fréquences elles-mêmes sont nettement supérieures à 1 MHz. Nous n'aurons donc que trois écarts de population à envisager : l'un relatif aux quatre « raies de l'hydrogène », l'autre à « celles du phosphore » et la troisième à la raie de combinaison. Les deux premiers sont entre eux comme les

rapports gyromagnétiques des deux éléments, soit 2,47 et le troisième vaut 3,94 fois le second.

Enfin le retour à la quasi-égalité de population caractérisant les champs faibles qui commence à s'opérer lors du trajet du liquide, pourrait, *a priori*, s'effectuer de manière différente pour les différentes raies. Nous examinerons cette influence du temps de relaxation spin-réseau lors de la discussion des résultats expérimentaux.

Le tableau II indique, pour quatre fréquences du domaine étudié, les intensités relatives des raies, en pour-cent, calculées à l'aide des probabilités de transition et des différences de population. Il est plus naturel, du point de vue théorique, de comparer les intensités des raies à champ constant, car le rapport J/Δ est alors le même pour tout l'ensemble du spectre. Nous avons cependant préféré effectuer une comparaison à fréquence constante, car nos expériences ont été réalisées dans ces conditions.

TABLEAU II

Intensités relatives en pour-cent des raies de l'ion PO_2H_2^- à diverses fréquences (valeurs calculées).

Fréquence en kHz	3,975	2,525	1,675	1,275
Raie 1	0,62	0,58	0,33	0,27
Raie 2	0,78	0,77	0,73	0,67
Raie 3	0,81	0,81	0,84	0,83
Raie 4	1,08	1,70	2,55	3,37
Raie 5	26,7	28,0	30,4	31
Raie 6	25,9	26,5	27,5	27,5
Raie 7	22,5	21,8	21,4	20,6
Raie 8	21,2	18,4	11,9	9,4
Raie 9	0,32	1,41	4,15	6,45

CHAPITRE V

Étude expérimentale du spectre de l'ion hypophosphoreux.

Schéma d'ensemble du dispositif expérimental. — L'appareillage comprend, outre la partie déjà utilisée pour l'oscillateur maser, un dispositif de Bloch pour provoquer et détecter la résonance. Le signal provenant de la bobine de réception de Bloch est injecté à l'entrée

du préamplificateur qui recevait dans la première partie le signal du maser et qui est ici suivi d'un amplificateur sélectif, d'un détecteur synchrone, piloté par un générateur basse fréquence qui excite par ailleurs les bobines d'émission de Bloch, et enfin d'un appareil enregistreur. L'ensemble est schématisé figure 15.

La bobine B qui provoque l'inversion des populations des niveaux d'énergie nucléaire par passage adiabatique rapide et qui était indispensable pour le fonctionnement en maser n'est ici nullement nécessaire. Nous l'avons cependant conservée par raison de commodité. En effet lorsque cette bobine est soumise à la tension alternative convenable, l'inversion de population qu'elle produit se traduit par un renversement du signal de résonance, et ce renversement est fort précieux

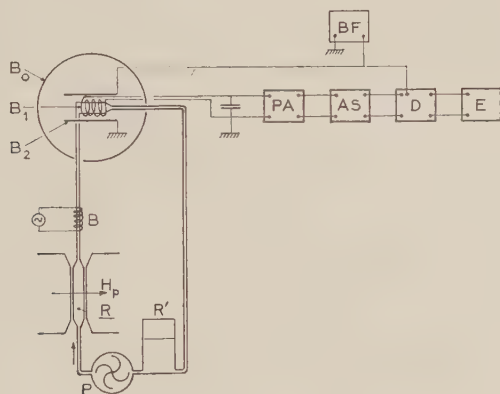


Fig. 15. — Spectromètre à R. M. N. pour les liquides en champ faible.

$H_p = 20$ kGs : champ de polarisation ; R : récipient de polarisation ; P : pompe ; B_0 : bobines d'Helmholtz créant le champ directeur ; B_1 : bobine de réception de Bloch ; B_2 : bobines d'émission de Bloch ; B : bobine de retourne-ment (facultative) ; BF : générateur basse fréquence RC ; PA : préamplificateur cascode ; AS : amplificateur sélectif ; D : détecteur synchrone ; E : enregistreur.

pour identifier avec certitude des raies qui sortent à peine du bruit de fond. La figure 17 montre ainsi le passage de raies d'absorption à des raies d'émission par simple excitation de la bobine B.

Enfin, le liquide avec lequel nous avons travaillé est une solution concentrée d'hypophosphite de sodium dans l'eau, à raison de 1 kg d'hypophosphite pour 1 litre et demi d'eau. Cette solution à consistance sirupeuse ne se conserve pas très longtemps et nous la renouvelons toutes les trois semaines environ.

Production et détection de la résonance. — Nous avons employé un dispositif de Bloch classique représenté par la photographie 3 et fabriqué avec du plexiglas, du verre ou du bois à l'exception du cuivre des enroulements. De toute façon toute substance magnétique en est soigneusement bannie.

a) **Champ directeur H_0 .** — Il est constitué d'une part, par le champ magnétique terrestre, soit 411 mGs dans la pièce où nous travaillions, dont nous avons compensé la composante horizontale, ici 231 mGs, et d'autre part par un champ auxiliaire vertical qui s'ajoute ou se retranche à la composante restante du champ terrestre valant 340 mGs.

Ce champ vertical est fourni par une paire de bobines d'Helmholtz B_0 de 28 cm de rayon : chaque bobine comporte en fait trois enroulements comportant respectivement 155, 30 et 10 tours de fil de 35/100 ; nous disposons donc de trois paires de bobines B_{01} , B_{02} et B_{03} . La première fournit un champ de 5,18 mGs/mA. A ce champ constant est superposé un champ de balayage fonction linéaire alternativement croissante et décroissante du temps et provenant d'une des deux autres bobines ; le courant de balayage est issu d'un amplificateur continu excité par une tension en dents de scie, obtenue à l'aide d'un potentiomètre continu à contact tournant à une vitesse de l'ordre de 1 tr/min. Nous verrons ultérieurement l'intérêt de la troisième bobine.

La composante horizontale du champ terrestre est compensée par deux bobines carrées dans une position analogue à la position d'Helmholtz soit une distance des plans des bobines égale à 0,545 fois le côté. L'orientation convenable a été obtenue à l'aide d'une boussole. La valeur du courant est la moyenne entre les deux courants, l'un inférieur, l'autre supérieur au courant assurant la compensation et tels que l'intensité du champ résultant soit la même : nous utilisons l'oscillation maser pour déceler cette égalité.

Les courants continus nécessaires à la production de ces divers champs sont fournis par des batteries d'accumulateurs de très forte capacité — 150 AH — pour réduire au maximum les dérives.

b) **Bobines d'émission et de réception.** — Les bobines d'émission B_2 sont des bobines d'Helmholtz d'axe horizontal de 12,5 cm de rayon. Elles sont alimentées par un générateur basse fréquence à résistance capacitive. Nous avons testé la stabilité en fréquence de cet appareil à l'aide d'un périodémètre électronique : 3 heures après la mise en route, nous avons constaté une dérive en fréquence de $4 \cdot 10^{-4}$ durant 3 h. 30 min. Les différentes fréquences auxquelles nous avons opéré ont été systématiquement choisies multiples impairs de 25 de façon à éliminer l'influence des harmoniques du secteur. L'échantillon est ainsi soumis à un champ rectiligne alternatif d'amplitude $2H_1 \approx 200 \mu\text{Gs}$: cette

amplitude de champ radiofréquence correspond au maximum du signal d'absorption.

La bobine de réception B_1 présente la structure *b* de la figure 10 et comporte 3 000 tours de fil de diamètre 40/100 : nous avons conservé l'orientation la plus favorable au rétrécissement de la raie par rotation du liquide. Cette bobine, d'axe horizontal, est placée par rapport aux bobines d'émission dans la position de couplage minimum. Elle est accordée à la fréquence de travail par des condensateurs au polystyrène et un condensateur variable à air. Le coefficient de qualité du circuit ainsi obtenu est $Q = 32$ à 2,1 kHz et présente un maximum égal à 38 à la fréquence 3,5 kHz.

Appareillage radiofréquence. — *a) Amplification.* — Le signal BF recueilli aux bornes de B_1 et homologue du signal HF dans les expériences usuelles de résonance en champ fort est appliqué à l'entrée du préamplificateur cascode déjà utilisé précédemment. La tension qui en sort est de nouveau amplifiée grâce à un amplificateur sélectif où la sélectivité à fréquence variable est obtenue par une contre-réaction à l'aide d'un pont à double T.

b) Détection synchrone. — Deux processus de détection synchrone sont utilisés en R. M. N. Dans le premier, intéressant pour les raies larges et très employé en résonance paramagnétique électronique, on applique à la substance étudiée, outre un champ constant H , deux autres champs : l'un H' variant lentement avec le temps de façon linéaire permet de balayer la raie, l'autre H'' est un champ oscillatoire basse fréquence d'amplitude très inférieure à la largeur de raie. La détection synchrone, effectuée à la fréquence de ce dernier champ, fournit une tension continue proportionnelle à la dérivée du signal de résonance. Dans le second, le champ H'' n'existe plus et la détection synchrone est faite directement à la fréquence d'excitation de la résonance ou à la fréquence intermédiaire lorsque l'amplification est du type superhétérodyne, comme dans le spectrographe d'Arnold [2] : la tension continue obtenue reproduit alors le signal de résonance lui-même, signal d'absorption ou de dispersion suivant le réglage de la phase du signal de référence.

Le détecteur dont nous nous sommes servi, qui est du deuxième type, a déjà été utilisé dans notre laboratoire par Benoit et Ottavi [6] à une fréquence de 12 kHz. Il est représenté par la figure 16. La partie essentielle est un pont de quatre diodes au germanium Westinghouse G 500, qui reçoit, par l'intermédiaire de deux transformateurs basse fréquence, d'une part en AA' le signal de résonance amplifié $e \cos \omega t$, d'autre part en BB' , le signal de référence $E \cos (\omega t + \varphi)$ provenant du généra-

teur BF ; son amplitude E est constante et sa phase φ réglable grâce au dispositif RC monté entre plaque et cathode de la première triode.

Si E est très supérieur à e , ce qui est le cas puisque E vaut 10 V et e quelques dizaines de millivolts, on recueille en CC' une tension proportionnelle à $e \cos \varphi |\cos \omega t|$. Un filtre passe-bas isole la composante continue fournissant le signal d'absorption si $\varphi = \pi/2$ ou de dispersion si $\varphi = 0$.

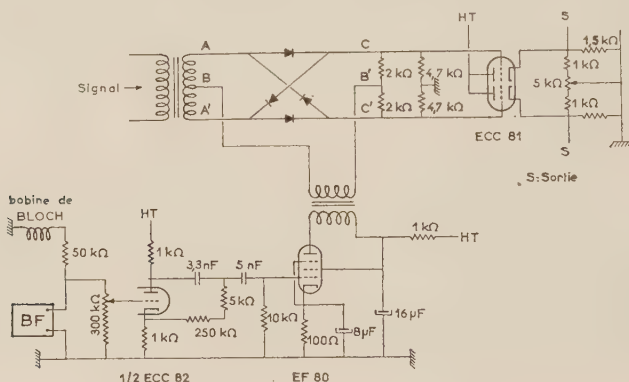


Fig. 16. — Détecteur synchrone.

c) **Enregistreur.** — Nous avons employé d'abord un voltmètre enregistreur puis un galvanomètre antivibratoire fonctionnant en millivoltmètre et associé à un suiveur de spot. Dans les deux cas, nous pouvions, pour filtrer la tension sortant du pont de diodes, utiliser la propre constante de temps de l'enregistreur. En effet, une valeur plus élevée de celle-ci nous conduisait à balayer trop lentement pour ne pas être gêné par les fluctuations du champ dans le laboratoire lors du passage sur une raie.

Mesure de la constante de couplage J [25]. — La constante de couplage J entre le phosphore et l'hydrogène dans l'ion hypophosphoreux a déjà été mesurée par divers auteurs en particulier par Roux [35] et J.-M. Rocard [34]. Roux opérant dans un champ $H_0 = 35$ Gs fournit la valeur 121,1 mGs sans indiquer de précision, mais des résultats indiqués par ailleurs par cet auteur laissent supposer une erreur absolue de 1 mGs. J.-M. Rocard, lors d'un travail effectué à 2 Gs, trouve $J = 122 \pm 2$ mGs. L'évaluation en gauss suppose que l'on envisage les raies d'un élément déterminé, ici l'hydrogène. Or cette constante traduit le couplage entre deux éléments; il est donc plus logique de l'exprimer en unités d'énergie ou en fréquence; le résultat de Roux devient alors sensiblement : $J = 516 \pm 4$ Hz. Nous avons repris cette mesure avec plus de précision, par le processus suivant :

a) Mesure de l'écart des raies 5 et 7. — Opérant à une fréquence $\nu = 3\,975$ Hz, fréquence dont les fluctuations étaient contrôlées au périodémètre électronique, nous avons, grâce aux bobines B_{01} , fixé le champ à la valeur correspondant à la raie 7. Puis un courant convenable dans les bobines B_{02} faisait passer de la raie 7 à la raie 5, dont l'écart en champ était ainsi évalué directement et non par différence. Enfin un courant très faible, inférieur au milliampère, dans B_{03} nous permettait de tenir compte des fluctuations du champ terrestre. Le courant I dans B_{02} était évalué en mesurant par la méthode d'opposition la chute de potentiel qu'il produisait en passant dans une résistance étalon de $1\ \Omega$. Celui dans B_{03} , terme correctif, était connu grâce à un ampèremètre à 1 p. 100. Répétant la mesure une vingtaine de fois, nous sommes parvenus aux résultats suivants :

$$\nu = 3\,975,7 \pm 0,1 \text{ Hz} \quad I = 119,72 \pm 0,21 \text{ mA.}$$

L'incertitude sur I provient essentiellement de la difficulté de pointer les sommets des raies par suite des fluctuations du champ.

b) Étalonnage des bobines B_{02} . — Elles fournissent un champ $H = kI$. Nous avons déterminé k à l'aide de la résonance des protons de l'eau de la solution à deux fréquences, l'une ν_1 supérieure, l'autre ν_2 inférieure à la fréquence de résonance dans la composante verticale V du champ terrestre, fréquences telles que les champs correspondants soient $V + kI_1$ et $V - kI_2$. Nous avons dédoublé la partie du montage formée par le générateur BF, les condensateurs d'accord de la bobine de réception, la chaîne d'amplification pour pouvoir passer très vite de ν_1 à ν_2 et réduire ainsi l'influence des fluctuations de V .

Les courants I_1 et I_2 , de valeurs voisines l'une de l'autre, étaient mesurés par la technique précédente.

Tenant compte des incertitudes sur ν_1 , ν_2 , I_1 et I_2 , nous avons trouvé :

$$k = 0,9645_9 \pm 0,0009_4 \text{ mGs/mA.}$$

c) Valeur de J . — Le point de départ du calcul est que l'écart des raies 5 et 7 à la fréquence $\nu = 3\,975,7 \pm 0,1$ Hz est $H_5 - H_7 = \Delta H = 115,4_8 \pm 0,3_1$ mGs. On voit que l'incertitude sur J provient pratiquement de celle sur ΔH .

Le tableau I indique les fréquences des raies en fonction de J et du champ H qui intervient indirectement dans ν_B et Δ : nous mentionnons cette dépendance par un indice rappelant la raie considérée.

Nous arrivons ainsi à un système de trois équations déterminant les trois inconnues J , H_5 et H_7 :

$$\begin{aligned} \left| \nu_B + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 - J\Delta + \frac{9J^2}{4}} - \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + J\Delta + \frac{9J^2}{4}} \right|_5 &= \nu \\ \left| \nu_B - \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 - J\Delta + \frac{9J^2}{4}} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + J\Delta + \frac{9J^2}{4}} \right|_7 &= \nu \\ H_5 - H_7 &= \Delta H. \end{aligned}$$

La résolution de ce système par approximations successives conduit à $J = 515,0 \pm 1,5$ Hz compte tenu des incertitudes indiquées plus haut. Le résultat est bien en accord avec ceux mentionnés au début de ce paragraphe.

Étude expérimentale du spectre. — Nous avons soumis au contrôle de l'expérience les prévisions théoriques concernant l'évolution des positions et intensités des raies lorsque le rapport J/Δ approche de l'unité. La figure 17 montre des « raies de l'hydrogène » de l'ion hypophosphoreux pour deux fréquences extrêmes du domaine étudié, obtenues avec un champ de polarisation $H_p = 20$ kGs. La raie des protons de l'eau de la solution pour la fréquence inférieure $\nu = 1375$ Hz et la valeur $H_p = 3,5$ kGs au lieu de 20, montre la sensibilité du dispositif.

Les intensités relatives des raies n'étant pas conformes aux prévisions théoriques, nous avons craint une instabilité de l'amplificateur sélectif par rapport au générateur BF. Aussi avons-nous refait une série d'enregistrements présentés figure 18 en supprimant la contre-réaction sélective par double T, le détecteur synchrone étant alors suffisant pour filtrer les composantes du spectre de bruit à une fréquence différente de celle qui induit la transition. Contrairement à la figure 17, nous avons, à chaque fréquence, conservé la même amplitude de balayage ΔH pour enregistrer les raies 5 et 6 d'une part, 7 et 8 d'autre part : l'évolution du spectre est ainsi plus aisée à suivre. Remarquons enfin que la comparaison entre les raies obtenues et les intensités prévues fournies par le tableau II laisse peu d'espoir d'observer les « raies du phosphore » et la raie de combinaison : effectivement nous n'avons pu y parvenir.

a) Position des raies. — Par une technique analogue à celle déjà utilisée, soit pointé d'une raie par les bobines B_{01} , et passage sur une autre par les bobines B_{02} étalonnées, nous avons, aux diverses fréquences étudiées, constaté à 1 p. 100 près l'accord entre théorie et expérience.

La précision inférieure à celle de la mesure de J tient au fait que nous n'avons pas cherché à minimiser l'influence des fluctuations du champ par les bobines B_{03} , ce qui est une opération fort longue.

On peut aussi utiliser la figure 18 et comparer les écarts théoriques et mesurés entre les raies 5 et 6 d'une part, 7 et 8 d'autre part, puisque

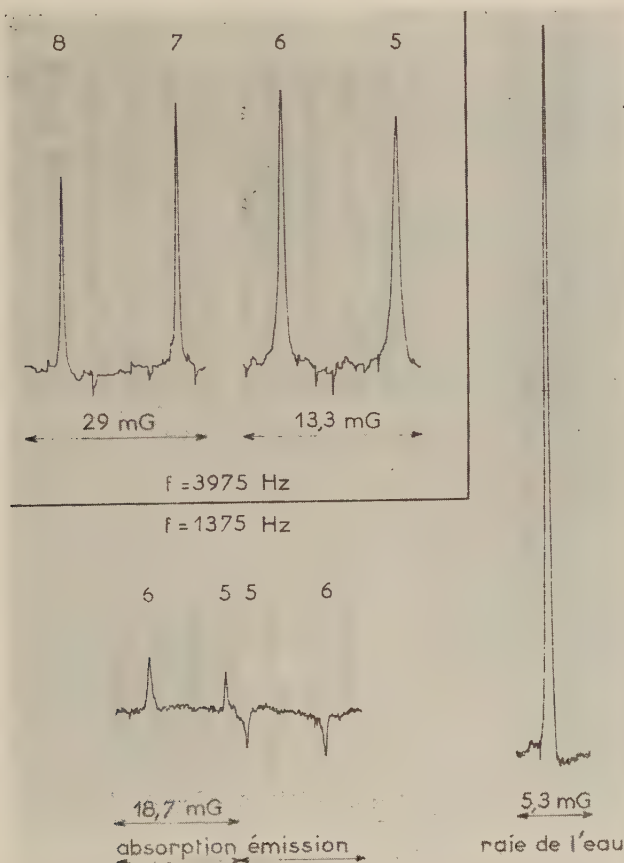


Fig. 17. — « Raies de l'hydrogène » de l'ion hypophosphoreux.

- a)* à 3 975 Hz ; champ de polarisation $H_p = 20$ kGs ;
b) à 1 375 Hz ; à gauche, raies 5 et 6 avec $H_p = 20$ kGs ;
à droite, raie de l'eau de la solution avec $H_p = 3,5$ kGs.

l'énorme signal de l'eau nous interdit d'enregistrer les quatre raies en même temps. On ne peut s'attendre dans ce cas à la précision précédente puisque les raies 5 et 6 sont au maximum distantes de 4 mm. Le tableau III fournit les éléments d'une telle comparaison.

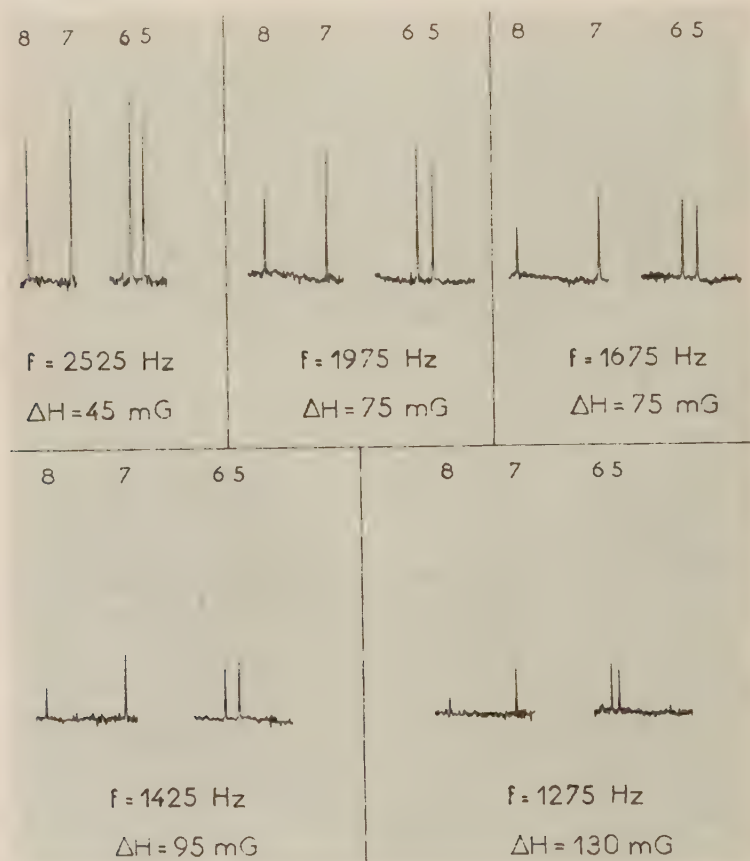


Fig. 18. — Evolution du spectre de l'ion hypophosphoreux (« raies de l'hydrogène ») pour un champ directeur variant entre 700 et 150 mGs environ.

La précision obtenue dans la position des raies est bien meilleure qu'en champ plus élevé pour des cas analogues. Ainsi en champ fort, pour le spectre du fluor de ClF_3 les raies 5 et 6 sont à peine résolues [30] et elles ne le sont pas du tout pour celui de l'hydrogène de la 2-6 luti-

TABLEAU III

*Comparaison entre les prévisions théoriques
et les résultats expérimentaux
concernant la position des raies
d'après les enregistrements de la figure 18.*

Fréquence en kHz	ΔH_{5-6}		ΔH_{7-8}		$\Delta H_{7-8}/\Delta H_{5-6}$	
	calculé (mGs)	mesuré (mm)	calculé (mGs)	mesuré (mm)	calculé (mGs)	mesuré (mm)
2,525	10,75	3,5	34,2	11,5	3,18	3,28
1,975	11,7	4	49	16,5	4,19	4,12
1,675	11,7	4	61	21,5	5,22	5,37
1,425	11,7	3,5	76	21	6,5	6
1,275	11,8	2	88	17,5	7,45	8,75

dine [30]. Même en champ faible, à 35 Gs, Roux [35] n'observe que deux raies pour l'ion hypophosphoreux correspondant aux raies 5 et 6 d'une part, 7 et 8 d'autre part confondues.

b) Intensités des raies. — Nous avons comparé les hauteurs des raies mesurées sur les enregistrements de la figure 18, avec les valeurs théoriques contenues dans le tableau II, en formant le rapport valeur mesurée sur probabilité de transition. La figure 19 montre les résultats obtenus en fonction de la fréquence et pour les quatre raies étudiées. On constate que les points se placent sur des paraboles ce qui est normal puisque le coefficient de qualité de la bobine de réception et le quantum élémentaire $h\nu$ sont tous deux proportionnels à la fréquence.

Le fait que ces paraboles ne soient pas confondues révèle un comportement différent pour chacune des quatre raies : nous avons pensé à des

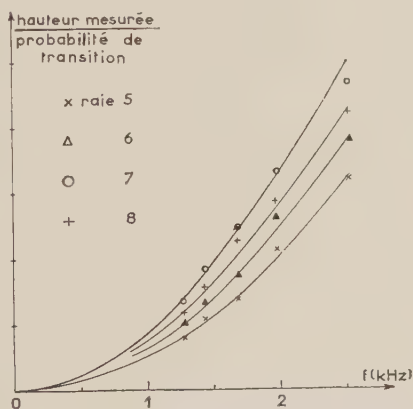


Fig. 19. — Comparaison entre théorie et expérience concernant l'intensité des raies.

temps de relaxation T_1 et T_2 variant d'une raie à l'autre conformément aux idées de Bloch [11] dont le calcul ne s'applique malheureusement qu'au cas des champs forts.

Pour évaluer T_1 , nous avons monté deux canalisations donnant des temps de parcours inégaux t_1 et t_2 entre le récipient de polarisation et la bobine de réception. En opérant à débit constant pour que le temps de polarisation dans l'électro-aimant demeure invariant, nous avons cherché les valeurs I_1 et I_2 du courant de polarisation, correspondant à t_1 et t_2 , telles que la hauteur de la raie soit la même :

Le temps de relaxation T_1 est alors :

$$T_1 = \frac{t_2 - t_1}{\text{Log} (I_2/I_1)} .$$

Nous trouvons ainsi $T_1 = 1,4$ sec à 10 p. 100 près, sans pouvoir déceler de différences entre les différentes raies. Les écarts constatés sur la figure 19 ne se justifient donc pas par des dépolarisations différentes lors du transport du liquide liées à des T_1 inégaux.

Un autre facteur à envisager est le temps de relaxation transversal T_2 qui fait varier la largeur de raie. En effet, nous avons mesuré la hauteur de la raie et non l'intensité intégrée ce qui suppose le même facteur de forme $g(v)$, ou le même T_2 , pour toutes les raies. Mais il est vraisemblable que dans nos expériences la largeur de raie soit due à l'inhomogénéité du champ puisque pour l'eau nous avons trouvé $T_2^* = 0.3$ sec alors que le T_2 vrai est de l'ordre de 2 sec ; d'ailleurs, la figure 17 ne montre pas de telles différences de largeur.

Il est enfin possible que, lors du trajet du liquide, des champs parasites alternatifs induisent des transitions qui dépolarisent partiellement la substance de manière sélective.

CONCLUSION

Nous avons étudié un procédé qui permet de remédier au manque de sensibilité des spectromètres de R. M. N. en champ faible. Il consiste à soumettre préalablement l'échantillon à un champ élevé qui lui confère une aimantation nucléaire macroscopique plusieurs milliers de fois supérieure à l'aimantation d'équilibre dans le champ faible où la résonance est détectée. Le fait d'opérer sur un courant liquide entraîne que la prépolarisation ainsi obtenue est réalisée de manière continue.

L'électro aimant nécessaire pour effectuer cette polarisation préalable doit par ailleurs perturber aussi peu que possible le champ directeur de la R. M. N. : un tel électro-aimant présentant un champ de fuite très faible, soit 2 mGs à 2 m de l'entrefer où existe un champ de 20 kGs, a été construit spécialement pour cet usage.

A l'aide de cette polarisation très intense, associée à une méthode proche de celle de l'échantillon tournant, nous avons pu faire fonctionner un maser à R. M. N. dans des conditions plus favorables à la mesure précise des champs magnétiques. En effet, nous avons réussi à supprimer l'augmentation de surtension du circuit oscillant par réaction électronique qui était nécessaire dans la version primitive. Il en résulte une diminution notable de l'entraînement de fréquence qui permet de suivre les variations relatives d'un champ faible tel que le champ magnétique terrestre avec une précision supérieure à 10^{-5} . Nous avons par ailleurs étudié théoriquement un procédé visant à annuler l'entraînement de fréquence au premier ordre : l'adjonction d'un second circuit oscillant couplé électriquement au premier sans être couplé au système de spins.

Par le même procédé nous avons obtenu des spectres de haute résolution dans des champs allant d'environ 1 Gs à moins de 200 mGs. La substance étudiée, l'hypophosphite de sodium en solution aqueuse concentrée, présente une interaction indirecte entre le phosphore et l'hydrogène, caractérisée par une constante de couplage J . Dans le domaine de champ exploré, cette constante J est du même ordre de grandeur que l'écart Δ des fréquences de résonance des deux éléments.

Une circonstance voisine se rencontre en champ fort lorsque J est de l'ordre du déplacement chimique δ . Dans les deux cas le spectre présente un nombre important de raies dont les positions et les intensités respectives évoluent lorsque le champ varie. Mais alors que ces raies sont difficilement résolues en champ fort, à cause de la petitesse du déplacement chimique, elles le sont beaucoup mieux en champ faible du fait que le spectre couvre un domaine de champ important en valeur relative.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les prévisions théoriques est donc plus aisée en champ faible : c'est ainsi que, en ce qui concerne la position des raies, nous avons pu constater un accord à 1 p. 100 près entre théorie et expérience, la précision n'étant limitée que par les fluctuations du champ. En tenant compte de ces fluctuations nous sommes arrivés à une mesure de la constante de couplage avec une précision de $3 \cdot 10^{-3}$ supérieure à celle des mesures antérieures.

*Laboratoire d'Electronique
et de Radioélectricité de la Sorbonne,
Boîte Postale n° 9, Fontenay-aux-Roses.*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAGAM (A.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1729.
- [2] ARNOLD (J. T.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 136.
- [3] BENOIT (H.). — *Thèse Ann. Physique*, 1959, **4**, 1439.
- [4] BENOIT (H.). — *J. Phys. Rad.*, 1960, **21**, 212.
- [5] BENOIT (H.) et HENNEQUIN (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1991.
- [6] BENOIT (H.) et OTTAVI (H.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2708.
- [7] BERNSTEIN (H. J.) POPLE (J. A.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 65.
- [8] BLOCH (F.). — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460.
- [9] BLOCH (F.), HANSEN (W. W.) et PACKARD (M. E.). — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 474.
- [10] BLOCH (F.). — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 496.
- [11] BLOCH (F.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 104.
- [12] BLOEMBERGEN (N.) et POUND (R. V.). — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 8.
- [13] BLOOM (S.). — *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 800.
- [14] BONANOMI (J.), HERMANN (J.), DEPRINS (J.) et KARTASCHOFF (P.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1957, **27**, 879.
- [15] BROERSMA (S.). — *Journ. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 153.
- [16] CARR (H. Y.). — *Thèse Harvard*, 1953.
- [17] DURAND (E.). — *Electrostatique et magnétostatique*. Masson, Paris, 1953, 545.
- [18] FRIC (C.). — *Thèse Ann. Physique*, 1960, 1501.
- [19] GRIVET (P.). — Colloque Ampère, Pise, septembre 1960 (à paraître aux *Archives des Sciences*, Genève).
- [20] GUTOWSKY (H. S.), McCALL (D. W.) et SLICHTER (C. P.). — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 589.
- [21] HAHN (H.). — Thèse 3^e Cycle, Paris, 1960, I. N. S. T. N., Saclay.
- [22] HARRIS (H. E.). — *Electronics*, 1951, **24**, n° 5, 130.
- [23] HENNEQUIN (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 749.
- [24] HENNEQUIN (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2711.
- [25] HENNEQUIN (J.). — Colloque Ampère, Pise, septembre 1960 (à paraître aux *Archives des Sciences*, Genève).
- [26] HERVÉ (J.). — Communication personnelle.
- [27] HOCHSTRASSER (G.). — *Thèse Genève*, 1960 (à paraître).
- [28] LASAREW (B. E.) et SCHUBNIKOW (L. W.). — *Physik Z. Sovietunion*, 1937, **11**, 445.
- [29] PACKARD (M.) et VARIAN (R.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 941.

- [30] POPLE (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. J.). — *High resolution N. M. R.* McGraw-Hill, N. Y., 1959, 97 et 123-128.
- [31] POWLES (J. G.) et CUTLER (D.). — *Nature* (London), 1957, **180**, 1344.
- [32] POWLES (J. G.). — *Reports on progress in Physics*, 1959, **22**, 462.
- [33] RENARD (J. P.). — D. E. S., Paris, 1960.
- [34] ROCARD (J.-M.). — *Thèse Albert Grundig*, Genève, 1957.
- [35] ROUX (D.). — *Helv. Phys. Acta*, 1958, **31**, 511.
- [36] SERVOZ-GAVIN. — Colloque Ampère, Pise, septembre 1960 (à paraître aux *Archives des Sciences*, Genève).
- [37] SOLOMON (I.). — Séminaire de R. M. N., E. N. S. Paris, 24 novembre 1958.
- [38] SOLOMON (I.) et COMBRISSE (J.). — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, 837 et 840.
- [39] TOWNES (C. H.). — *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 220.
- [40] VAN WAZER (J. R.). — *Phosphorus and its compounds*. Vol. I. Interscience Publishers, 1958, 357.
- [41] VLADIMIRSKY (K. V.). — *Nuclear Instr. Nederl.*, 1957, **1**, 329.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Conductivité thermique des supraconducteurs.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 mai 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

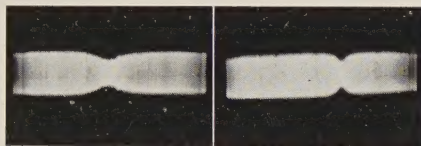
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

PLANCHE I



a

b

Photo 1. — Signal d'absorption avec balayage en champ de 6 mGs.

a) Bobine de structure *a* : $Q = 80$ (avec réaction).

b) Bobine de structure *b* : $Q = 26$ (surtension naturelle).

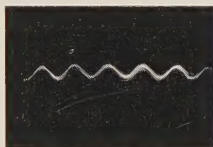


Photo 2. — Oscillation du maser à 2,1 kHz sans multiplicateur de Q .
 Q du circuit 26 ; tension sur la bobine 0,23 mV eff.

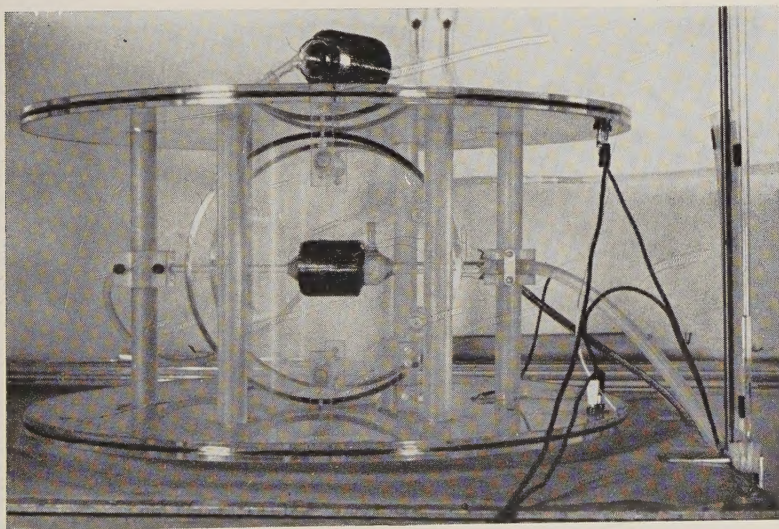


Photo 3. — Dispositif de Bloch pour l'étude de la R. M. N.
en champ très faible.

